HANDBUCH DER ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. H. BRUNSWIG-Neubabelsberg, Prof. Dr. CECIL H. DESCH-Glasgow, Prof. Dr. C. DOELTER-Wien, Prof. Dr. ALEXANDER FINDLAY-Aberystwyth, Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. FRITZ FOERSTER-Dresden, Geh. Reg.-Rat ALBRECHT von IHERING-Berlin †, Prof. Dr. J. P. KUENEN-Leiden †, Priv.-Doz. Dr. J. LIFSCHITZ-Groningen, Prof. Dr. RICHARD LORENZ-Frankfurt a. M., Priv.-Doz. Dr. HERMANN MARK-Berlin, Prof. Dr. V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. KARL SCHAUM-Gießen, Prof. Dr. PAUL WALDEN-Rostock

HERAUSGEGEBEN

VON

GEORG BREDIG

DR. PHIL., DR. MED. H. C.,
ORD. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU KARLSRUHE

BAND XIV:

DIE VERWENDUNG DER RÖNTGENSTRAHLEN IN CHEMIE UND TECHNIK

VON

HERMANN MARK



1926

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

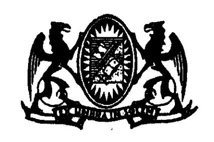
DIE VERWENDUNG DER RÖNTGENSTRAHLEN IN CHEMIE UND TECHNIK

EIN HILFSBUCH FÜR CHEMIKER UND INGENIEURE

VON

DR. HERMANN MARK
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT BERLIN; ABTEILUNGSVORSTAND UND MITGLIED AM KAISER WILHELM-INSTITUT FÜR SILIKATFORSCHUNG

MIT 328 ABBILDUNGEN UND 73 TABELLEN IM TEXT UND EINER DOPPELTAFEL



1 9 2 6

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HERRN PROFESSOR
MAX VON LAUE

DEM ENTDECKER DER
RÖNTGENSTRAHLINTERFERENZEN

WIDMET SEINEN ERSTEN LITERARISCHEN VERSUCH

ERGEBENST

DER VERFASSER



Vorwort

Als Herr Professor BREDIG vor Jahresfrist die Freundlichkeit hatte, an mich wegen der Bearbeitung eines Bandes seines Handbuches heranzutreten, der die Verwendung der Röntgenstrahlen in der Chemie und in der Technik behandeln sollte, mußte die Übernahme dieser Arbeit zunächst Bedenken erregen. Denn für die Forschungsgebiete, die der großen Entdeckung MAX v. LAUES entwachsen sind, liegen in deutscher Sprache eigentlich genügend viele zusammenfassende Darstellungen vor. Arbeitsweisen und Ergebnisse der Röntgenspektroskopie sind in einer Monographie von M. SIEGBAHN, dem Schöpfer der Präzisionsspektroskopie im Röntgengebiet, in hervorragender Weise zusammengefaßt worden, während andererseits P. P. EWALD die Methoden und Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse in seinem Buche „Kristalle und Röntgenstrahlen" in unübertrefflicher Weise geschildert hat. Endlich hat die kristallographische Strukturlehre durch P. NIGGLI eine an Gründlichkeit und Klarheit nicht zu übertreffende Behandlung in seinem Buch über „Die geometrische Kristallographie des Diskontinuums" gefunden. Die einzelnen Zweige der wissenschaftlichen Forschung auf diesem Gebiet sind also von den berufensten Seiten in einer Weise dargestellt, die eigentlich keine Änderung wünschen läßt. Auch in anderen Sprachen fehlt es nicht an ausgezeichneten Darstellungen. W. H. und W. L. BRAGG, die Schöpfer der Kristallstrukturanalyse, haben ihr Forschungsgebiet in einem Buch beschrieben, dessen hervorragende Einstellung und Abfassung schon daraus hervorgeht, daß es in zehn Jahren fünfmal aufgelegt werden mußte. Einen mehr methodisch-kritischen Standpunkt nimmt R. W. G. WYCKOFF, der führende amerikanische Strukturanalytiker, in seinem inhaltsreichen Buch „The structure of crystals" ein. In französischer Sprache haben M. DE BROGLIE, CH. MAUGUIN und A. DAUVILLIER Monographien veröffentlicht, die in lebendiger Weise Methoden und Ergebnisse der neueren Forschungen auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen schildern.

Wenn es daher überhaupt einen Zweck haben sollte, eine neue Darstellung den schon vorhandenen hinzuzufügen, so konnte dies nur der Fall sein, wenn sie an praktische Bedürfnisse anknüpfte. Legt man sich nämlich die Frage vor: Was muß ein Chemiker, Physikochemiker oder Ingenieur, der irgendein Problem mit den Mitteln der Röntgenspektroskopie oder der Strukturanalyse behandeln will, alles wissen, um in kurzer Zeit eine Apparatur in Betrieb zu setzen, ordentliche Aufnahmen zu erhalten, sie richtig auszuwerten und aus ihnen ein physikalisch-chemisches Ergebnis zu formulieren, so findet man, daß die sehr verschiedenartigen Kenntnisse, die er hierfür braucht, noch nicht in übersichtlicher Weise gesammelt

und dargestellt sind. Ich hielt es daher für zweckmäßig, mich bei der Abfassung des vorliegenden Bandes von dieser Frage leiten zu lassen und habe versucht, alles experimentell und theoretisch Notwendige so kurz als möglich zu bringen, da eine weitere Zusatzbedingung für die Brauchbarkeit der Darstellung ein erträglicher Preis sein mußte. Daher mußten einerseits — um die Darstellung nicht zu ausführlich zu machen — gewisse Voraussetzungen an schon vorhandene Kenntnisse gestellt werden, andererseits war ein weiteres Verbreiten in Einzelheiten nicht möglich. Um für eine Erweiterung und Vertiefung der Kenntnisse Anhaltspunkte zu geben, wurde ein Literaturverzeichnis angefügt, welches das Hineinfinden in die Originalliteratur erleichtern soll.

Erfahrungsgemäß ist das erste große Problem für jeden, der sich in das Gebiet praktisch einarbeiten will: Wie bekommt man eine intensive, betriebssichere Röntgenlichtquelle? Im ersten Abschnitt wurde versucht, eine dem heutigen Stand der Dinge entsprechende Antwort zu geben, wobei der Verfasser seine eigene bescheidene Erfahrung mit den in der Literatur aufzufindenden Angaben kombiniert hat. Es gibt ja bei dem hohen Stand der modernen Hochvakuumtechnik verschiedene Wege, um das gewünschte Ziel zu erreichen, und ich war bestrebt, sie möglichst gleich ausführlich zu beschreiben. Vielen Dank schulde ich hier den Herren Dr. J. BÖHM und Dr. H. OTT, die mich in Gesprächen auf manchen wichtigen Punkt hingewiesen haben.

Der zweite Abschnitt enthält die Spektroskopie der Röntgenstrahlen unter Berücksichtigung ihrer praktischen Verwendungsmöglichkeiten. Hier schien es nötig, die für den Chemiker im allgemeinen fremden physikalischen Eigenschaften der Röntgenstrahlen — Absorption, Streuung, Polarisation — kurz vorauszuschicken und dann in engem Anschluß an M. SIEGBAHN die Besprechung der einzelnen Serien anzufügen. Es war mir auch darum zu tun, das Zahlenmaterial, welches man beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen immer wieder so notwendig braucht: Absorptionskoeffizienten, Streuungskoeffizienten, Absorptions- und Emissionswellenlängen möglichst vollständig zusammenzustellen. Das kontinuierliche Spektrum wurde wegen seiner Wichtigkeit bei Laueaufnahmen etwas ausführlicher behandelt, ebenso sind die jonometrischen Spektroskopierungsmethoden im Hinblick auf ihre Verwendungsmöglichkeit bei Kristallstrukturbestimmungen näher beschrieben. Das Ende des Abschnittes bildet eine Zusammenstellung der wichtigsten Gesichtspunkte für die Verwendung der Spektroskopie bei der chemischen Analyse.

Bei der Durchführung von Kristallstrukturanalysen kommen zwei verschiedene Aufgaben in Betracht: Entweder man will nur qualitative Aussagen über das untersuchte Material machen: Identität oder Nichtidentität zweier Stoffe, Nachweis von kristallisierten Phasen, Nachweis von Kristallitorientierungen usw., wie es besonders in der Technik häufig vorkommt, oder man hat es auf eine möglichst vollständige, quantitative Gitterbestimmung abgesehen. Für die Durchführung der erstgenannten Aufgaben genügt es, ein qualitatives Verständnis des Entstehens von Kristallinterferenzen zu besitzen und zu wissen, welche Gesetze die Lage der Interferenzflecke beherrschen. Man kann dann die entsprechenden Formeln (BRAGGsches Reflexionsgesetz, quadratische Formen, Schichtlinien-

beziehung usw.) mehr oder weniger „mechanisch“ zur Auswertung der Diagramme verwenden.[1]) Im zweiten Fall aber ist es nach Ansicht des Verfassers durchaus unmöglich, die Gleichungen der Interferenztheorie und die Tabellen der Kristallstrukturlehre „mechanisch“ anzuwenden, sondern ihr Verständnis ist für die erfolgreiche Durchführung von Kristallstrukturuntersuchungen unerläßlich. Die für dieses Verständnis nötigen Elemente der Struktur- und Interferenztheorie sind in den beiden ersten Kapiteln des III. Abschnittes enthalten; hier wurde absichtlich mit den mathematischen Hilfsmitteln nicht gespart: Wenn jemand wissenschaftliche Kristallstrukturanalysen machen will, muß er sich die relativ geringe Mühe des Einarbeitens in diese Theorien nehmen. Erfahrungsgemäß läßt sich dieses Einarbeiten in die rein theoretische Materie ganz gut mit dem Aufbau einer Röntgenanlage verbinden, da sich anfangs stets gewisse Betriebspausen ergeben und später die Expositionszeiten fast keine Beschäftigung mit der Apparatur mehr erfordern. Es gibt dann meist eine Zeit, während welcher man schon indizierbare Diagramme zur Verfügung hat, ohne noch den theoretischen Teil vollkommen durchgearbeitet zu haben, während der man also ebenfalls die quadratischen Formen und Strukturtabellen bereits braucht; sie sind daher an besonderen Stellen angeordnet: S. 276—277; Tabelle 52, 52a, 55, 56, 67.

Die für Gitterbestimmungen wesentlichsten Ergebnisse der Kristallstrukturlehre sind in den Tabellen 52, 52a und 67 in einer den praktischen Bedürfnissen angepaßten Form enthalten. Für die Herstellung der beiden ersten Tabellen bin ich Herrn Dr. P. Rosbaud zu bestem Danke verpflichtet, während mich bei der Abfassung der Tabelle 67 Herr Dr. G. Greenwood in liebenswürdigster Weise beraten hat.

Das 3. Kapitel des III. Abschnittes enthält eine Schilderung der bei Strukturbestimmungen zu verwendenden Methoden, wobei ich wiederum Wert darauf legte, alle Verfahren zu erwähnen, um dem Leser eine Übersicht über sämtliche Hilfsmittel zur Erforschung von Kristallgittern zu bieten. Ein besonderes Kapitel wurde der Besprechung der Interferenzintensitäten gewidmet, deren Messung und theoretische Erfassung wesentlich mehr Schwierigkeiten bietet, als das Feststellen und das Verständnis der Lage der Interferenzflecken; hier habe ich es für notwendig gehalten, den noch etwas provisorischen und unbefriedigenden Zustand bezüglich des Zustandekommens der Intensitäten genügend hervorzuheben. Herr Dr. W. Ehrenberg hat mich durch zahlreiche wertvolle Ratschläge hierbei auf das Freundlichste unterstützt. Wenn damit auch die eigentliche Darstellung der Methodik erschöpft war, so schien es mir doch unerläßlich, in einem kurzen Kapitel darauf hinzuweisen, wie man die zunächst rein kristallographisch-geometrischen Befunde zu physikalisch-chemischen Aussagen verwenden kann. Im Hinblick

---

[1]) In solchen Fällen kann man unter vorläufigem Verzicht auf ein tieferes Verständnis einfach die Formeln der Seiten 276 und 277 nach dem im 3. Kapitel dieses Abschnittes gegebenen „Rezept“ anwenden; ebenso ist im IV. Abschnitt lediglich die Kenntnis des Braggschen Reflexionsgesetzes nötig. Bei allen diesen Darstellungen wurde auf möglichste mathematische Einfachheit Wert gelegt: die Gleichungen sind hier zunächst nur dazu da um mit ihnen zu rechnen, ohne sie wirklich zu verstehen.

auf den Umfang des ganzen Buches war es hier nur möglich, einige Beispiele zu bringen und die neuere Entwicklung zu skizzieren; in den Noten ist dann auf die Originalliteratur besonders ausführlich hingewiesen.

Der vierte Abschnitt schildert kurz andere Anwendungsmöglichkeiten von Röntgenstrahlen. Da die Methodik hier eine verhältnismäßig einfache, rein geometrische ist und eine Darstellung der Ergebnisse durchaus außerhalb des Rahmens der Disposition lag, schien es mir zu genügen, die wichtigsten Punkte hervorzuheben und sie durch Hinweise auf die Literatur zu ergänzen.

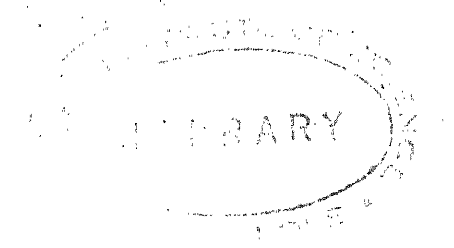
So ist das vorliegende Buch im wesentlichen für denjenigen geschrieben, der die Absicht hat, sich in das weite und schöne Gebiet der Verwendung der Röntgenstrahlen zur Lösung chemischer oder technischer Fragen einzuarbeiten. Für den Fachmann wird es nicht viel Neues enthalten, dem Anfänger aber möchte es gerne helfen, ihm das Einarbeiten in die praktische und theoretische Beherrschung des Gebietes erleichtern, ihm durch manche Ratschläge gelegentlich etwas Mühe ersparen oder ihn vor den vielen, kleinen Mißerfolgen bewahren, die das Experimentieren nun einmal mit sich bringt.

Es ist mir noch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. P. Ewald und Herrn Dr. K. Weissenberg für zahlreiche wertvolle Hinweise und Verbesserungsvorschläge zu danken, die sie mir gelegentlich von Gesprächen machten.

Vielen herzlichen Dank bin ich Herrn Prof. G. Bredig für seine stete Anteilnahme und Unterstützung sowie dem Verlag für das Entgegenkommen bei der Herstellung schuldig.

Im Juli 1926.

H. Mark.



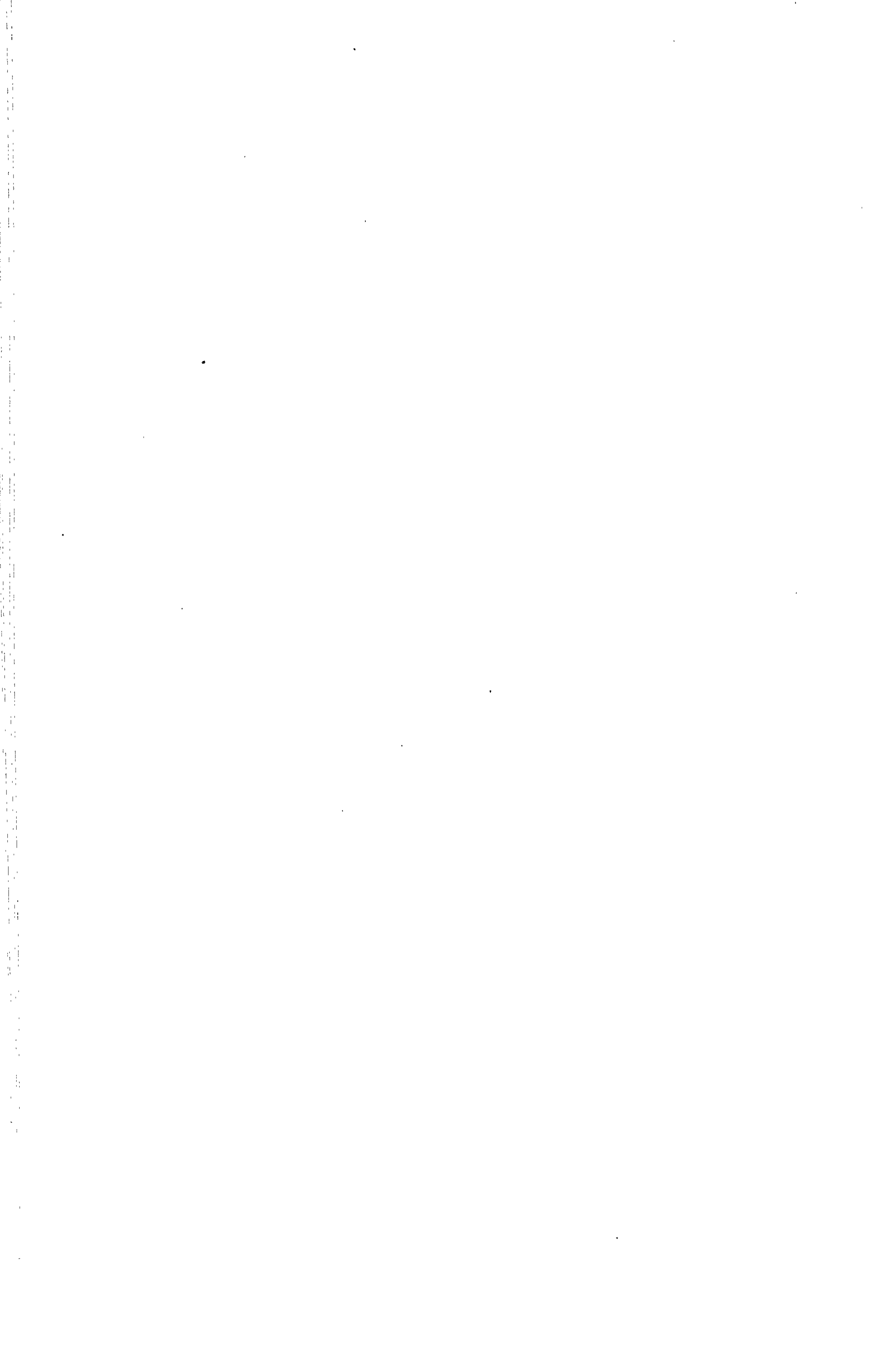
Inhaltsverzeichnis

Seite

Tafelhinweis

Verzeichnis der wichtigsten Tabellen

Verzeichnis der aus anderen Werken entnommenen Abbildungen



I. Abschnitt.

Über die Erzeugung von Röntgenstrahlen.

1. Grundlegende Versuche und einiges über die wichtigsten Eigenschaften der Röntgenstrahlen.

Wenn man zwischen zwei in eine evakuierbare Glasröhre eingeschmolzene Metallelektroden eine Spannungsdifferenz von etwa 1000 Volt anlegt, so kann man zunächst bei Atmosphärendruck im Glasrohr keinen Stromdurchgang beobachten. Vermindert man jedoch den Druck, so beginnt bei etwa 1 mm ein in den Stromkreis eingeschaltetes Meßinstrument auszuschlagen und der Durchgang der Elektrizität durch das verdünnte Gas vollzieht sich in Form einer leuchtenden „Entladung" [1].[1]) Der Charakter dieser Erscheinung ist in hohem Maße von der angelegten Spannung und vom herrschenden Druck abhängig. Vermindert man den letzteren bis auf etwa 0,01 mm und steigert die Spannung auf etwa 40000 Volt, so beobachtet man an der der Kathode gegenüberliegenden Stelle der Glaswand eine leichte Fluoreszenz sowie eine unter Umständen beträchtliche Erwärmung; diese Stelle ist außerdem der Ausgangspunkt der Röntgenstrahlen, deren Vorhandensein am besten dadurch festgestellt werden kann, daß ein in die Nähe gebrachter Fluoreszenzschirm aus Bariumplatincyanür lebhaft zu leuchten beginnt. Bei weitergehender Evakuierung (bis auf etwa 10^{-5} bis 10^{-6} mm Druck) hört der Stromdurchgang und mit ihm das Auftreten der Röntgenstrahlen wieder völlig auf: Das hochverdünnte Gas verhält sich wiederum als Isolator.

Die atomistische Theorie der Elektrizität und der Materie, welche die bis heute bekannten elektrischen Erscheinungen zum großen Teil mit Hilfe weniger Grundannahmen zu erklären imstande ist, liefert für die erwähnten Tatsachen das folgende Bild:

Ein Gas (z. B. Argon) besteht bei normalem Druck aus ungeladenen Atomen, welche bei Zimmertemperatur eine mittlere Geschwindigkeit von etwa 40000 cm/sec und eine mittlere freie Weglänge von etwa $6{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm besitzen; sie stoßen also in der Sekunde etwa 10^{10}mal zusammen und ändern dabei jedesmal ihre Geschwindigkeit nach Größe und Richtung in sehr unübersichtlicher, plötzlicher Weise; jedes einzelne Atom besteht aus einem positiven Kern, welcher im Falle des Argons 18 Elementarladungen besitzt und aus 18 um diesen Kern sich in geschlossenen Bahnen bewegenden Elektronen. Der Durchmesser des Kernes wird zu etwa 10^{-13} cm geschätzt, während der Halbmesser des Atoms, also der mittlere Abstand der äußersten Elektronen vom Kern von der Größenordnung 10^{-8} cm ist. Da im Gas die mittlere Entfernung der Atome voneinander gegen diesen Halbmesser sehr groß ist (etwa 1000mal so groß), verhalten sie sich gegen-

[1]) Die eckig eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Noten und Literaturangaben am Ende des Buches.

einander im allgemeinen wie elektrisch neutrale Gebilde und nur während der Zeit großer Annäherung zweier Atome aneinander — also während eines Zusammenstoßes — wird ihre Wechselwirkung eine wesentlich kompliziertere sein.

Infolge der den ganzen Raum auf der Oberfläche der Erde erfüllenden durchdringenden Strahlung befinden sich in dem Gas auch stets sehr wenige elektrisch geladene Teilchen — Ionen und Elektronen —, welche dadurch entstehen, daß durch die auftreffende Strahlung einem Atom ein Elektron entrissen worden ist, so daß der zurückbleibende Atomrumpf nunmehr eine positive Ladung trägt. Doch ist die Zahl dieser Ionen unter normalen Verhältnissen gegen die Gesamtzahl der Atome pro Kubikzentimeter, welch letztere von der Größenordnung 10^{18} ist, außerordentlich gering.

Bringt man ein derartiges Gas in ein (zunächst schwaches) elektrisches Feld, so werden die einzelnen Atome „polarisiert", d. h. wenn z. B. sämtliche Elektronenbahnen vorher Kreise waren, in deren Mittelpunkt der Kern lag, so daß der Schwerpunkt der positiven und negativen Ladungen zusammenfiel, so werden diese Bahnen jetzt in andere Kurven abgeändert sein, so daß nunmehr die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht mehr zusammenfallen. Während also vorher das Atom in einer gewissen Entfernung von seiner Oberfläche als neutrales Gebilde aufgefaßt werden konnte, besteht es jetzt aus einer positiven und einer zwar sehr nahe daneben liegenden, aber immerhin getrennten negativen Ladung: es wirkt elektrisch als „Dipol". In der Tat zeigen Gase im elektrischen Felde Eigenschaften — besonders gut untersucht sind die optischen Eigenschaften — welche sich durch das Vorhandensein von Dipolen zum großen Teil einfach und anschaulich erklären lassen.

Außer dieser Polarisation des Gases, welche eine relative Verschiebung der Ladungen im Inneren der Atome darstellt, ohne daß eine Bewegung des Atomschwerpunktes aufträte, werden noch die wenigen im Gase vorhandenen positiven Ionen und negativen Elektronen durch die konstante elektrische Feldstärke eine Beschleunigung erfahren und sich zu den Elektroden bewegen. Da sie hierbei in der Sekunde 10^{10}mal mit anderen Teilchen zusammenstoßen, wird diese Bewegung mehr einer langsamen Diffusion (wie etwa der Sedimentation eines Niederschlags im Gravitationsfeld) als einem freien Fall vergleichbar sein: Die vorhandenen Ionen können infolge der häufigen Zusammenstöße keine bedeutenden „Fallenergien" erlangen.

Wenn man nun den Druck des Gases etwa auf 0,1 mm vermindert, so setzt man hierdurch die mittlere freie Weglänge auf etwa 0,1—1 mm hinauf; die geladenen Teilchen — Ionen und Elektronen — erreichen im Laufe der ungestörten Bewegung entlang dieser Strecken bedeutende Geschwindigkeiten und häufen auf diese Weise größere Energiebeträge in sich auf. Wenn sie dann mit einem neutralen Atom zusammenstoßen, lösen sie von diesem ein Elektron ab, wirken also selbst wieder ionisierend, so daß in dem evakuierten Gase stets pro Kubikzentimeter eine große Zahl elektrisch geladener Teilchen vorhanden ist, so groß, daß an den Elektroden pro Sekunde so viele geladene Teilchen auftreffen, daß man einen meßbaren Elektrizitätstransport durch das Gas feststellen kann.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Elektrizitätsleitung in Metallen: Hier sind stets genügend viele frei bewegliche Ladungen (Leitungselektronen) für den Ladungstransport zur Verfügung; im Gase sind sie zunächst gar nicht vorhanden und müssen erst erzeugt werden. Dies kann durch die angelegte Spannung selbst geschehen, und zwar dann, wenn man die freie Weglänge vergrößert und so die Möglichkeit schafft, daß die Elektronen im Potentialgefälle genug Geschwindigkeit erlangen, um durch Stoß ionisierend zu wirken. Neben der völligen Lostrennung eines Elektrons vom Atomrumpf — also der Ionisierung durch Elektronenstoß — kommt es auch häufig vor, daß ein Elektron nur von einer niederen auf eine höhere Quantenbahn [2] gehoben wird — Anregung durch

Elektronenstoß — und beim Zurückkehren in den Ausgangszustand eine für das Atom charakteristische Spektrallinie aussendet: Das verdünnte Gas leuchtet. Bei der leuchtenden Entladung in einem Gase von vermindertem Druck wird also der Elektrizitätstransport sowohl durch Ionen als auch durch Elektronen vermittelt; das emittierte Licht stammt von angeregten Atomen.

Wenn man nun den Druck noch weiter — etwa auf 10^{-3} mm — vermindert, wird die mittlere freie Weglänge der Teilchen bis auf etwa 10 mm vergrößert, d. h. sie stoßen in einem nicht allzu großen Gefäß auf ihrem Wege zur Elektrode nur sehr selten oder gar nicht zusammen. Die Ionen, welche zur Kathode fliegen, erreichen diese mit großer Geschwindigkeit und lösen beim Aufprallen auf ihre Oberfläche eine beträchtliche Zahl von Elektronen los. Diese Elektronen werden nun von der negativen Kathode abgestoßen und durchfliegen, von der Potentialdifferenz beschleunigt, den evakuierten Gasraum. Infolge des geringen Druckes stoßen sie dabei nur verhältnismäßig selten mit Gasatomen zusammen, vielmehr durchfallen sie ungestört das Spannungsgefälle und erreichen dabei Geschwindigkeiten, welche bei der angegebenen Spannung etwa 10% der Lichtgeschwindigkeit betragen; beim Auftreffen auf die Antikathode erzeugen sie die Röntgenstrahlen, ein Vorgang, auf dessen Einzelheiten später noch einzugehen sein wird. Das Entstehen von Röntgenstrahlen ist also an das Vorhandensein rasch bewegter Elektronen — der sogenannten Kathodenstrahlen — geknüpft. Im Falle des hier betrachteten Entladungsrohres werden die Elektronen aus der Kathode durch die auftreffenden Ionen freigemacht und dann durch das angelegte Feld beschleunigt. Der Druck darf hierbei nicht zu hoch sein, sonst können die Kathodenstrahlen nicht ohne Zusammenstoß an die Anode gelangen, er darf aber auch nicht zu niedrig sein, sonst würden überhaupt keine Ionen mehr erzeugt werden und es könnten auch an der Kathode keine Elektronen mehr entstehen.

Während bei der leuchtenden Entladung Ionen und Elektronen in gleicher Weise am Stromtransport sich beteiligten, kommen ihnen hier ganz verschiedene Rollen zu: Die Ionen dienen beim Aufprall auf die Kathode bloß als Elektronenlieferanten, der Strom selbst wird zum überwiegenden Teile durch die losgelösten Elektronen geliefert; man hat einen reinen Elektronenstrom vor sich. Da die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen sehr selten sind und da die Energie, welche die Elektronen mit sich führen, stets zur völligen Ionisation der Atome ausreicht, erfolgt der Vorgang der „Anregung" eines Atoms nunmehr sehr viel seltener als früher und die optische Folge der Anregungen, das Leuchten, bleibt aus.

Evakuiert man noch mehr, dann sinkt die Zahl der vorhandenen Atome, die Zusammenstöße zwischen ihnen und den im Kathodenstrahl fliegenden Elektronen werden seltener, es werden seltener Ionen gebildet und es werden daher auch an der Kathode weniger Elektronen ausgelöst. Dies hat zur Folge, daß die Stromstärke der Elektronenentladung sinkt und schließlich, wenn nicht mehr genügend Ionen gebildet werden, überhaupt Null wird: Das Gas verhält sich wiederum mangels geladener Teilchen als Isolator.

Im wesentlichen sind also vier für die Erscheinungen charakteristische Druckgebiete vorhanden:

1. Atmosphärendruck bis etwa 0,5 cm. Das Gas leitet nicht, weil keine geladenen Teilchen da sind. Eventuell vorhandene Elektronen können nicht ionisierend wirken, weil sie infolge der häufigen Zusammenstöße nicht die nötige Stoßenergie ansammeln können.[1])

2. 5—0,01 mm. Leuchtende Ionenentladung. Die geladenen Teilchen (Ionen) werden durch Elektronenstoß erzeugt; ebenso die optisch angeregten Atome. Die Stoßenergie der Elektronen reicht nunmehr infolge der größeren freien Weglänge zur Ionisierung aus.

[1]) Bei sehr starker Steigerung der Spannung kann dies doch eintreten, es entstehen dann plötzlich sehr viele Ionen, welche eine Funkenentladung verursachen.

3. 0,01—0,0005 mm. Nichtleuchtender Elektronenstrom. Die mit großer Geschwindigkeit auf die Kathode aufprallenden wenigen Ionen lösen dort zahlreiche Elektronen aus, welche als Kathodenstrahlen an der Anode Röntgenstrahlen erzeugen. Infolge der seltenen Zusammenstöße der Kathodenstrahlen mit Atomen kein Leuchten.

4. Druck $< 1 \cdot 10^{-5}$ mm. Das Gas leitet nicht, weil infolge der zu selten auf die Kathode treffenden Ionen keine Elektronen mehr ausgelöst werden.

Dies ist in groben Zügen das Bild, welches die Elektronentheorie von den Entladungsvorgängen in verdünnten Gasen entwirft; es läßt erkennen, daß für die Entstehung von Röntgenstrahlen zwei Dinge wesentlich sind. Einmal das Vorhandensein von freien Elektronen in einem hochevakuierten Raume, so hoch evakuiert, daß sich beim Anlegen einer Spannungsdifferenz Kathodenstrahlen ausbilden können und zweitens eine konstante Spannungsdifferenz, welche die Beschleunigung der Elektronen bewirkt und hierdurch den Kathodenstrahl erzeugt, dessen Auftreffen an der Anode die Röntgenstrahlen auslöst. Daß dieser von der Theorie angenommene Mechanismus in der Tat bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen in Gasentladungsrohren im Spiele ist, konnte experimentell bewiesen werden. Man kann nämlich freie Elektronen noch in anderer Weise herstellen, als dadurch, daß man schnell bewegte Ionen auf eine Metallplatte auftreffen läßt, und man erhält immer dann, wenn man freie Elektronen im Vakuum durch eine Gleichspannung von genügender Höhe beschleunigt, an dem der Kathode gegenüberliegenden Rohrteil (Antikathode) Röntgenstrahlen, so daß man sehr verschiedene Wege zur Erzeugung einer Röntgenstrahlquelle einschlagen kann; es entsprechen ihnen die verschiedenen gebräuchlichen Typen von Röntgenröhren. In den nächsten Abschnitten sollen die beiden wichtigsten Bestandteile eines Röntgenapparates: Hochspannungsanlage und Röntgenrohr, ausführlicher beschrieben werden; hier — in dem einleitenden Kapitel — sei noch das Wichtigste über die Eigenschaften der Röntgenstrahlen gesagt, sowie darüber, welche Erscheinungen beim Entstehen dieser Strahlen an der Antikathode beobachtet werden und welche Erklärung die Theorie der elektromagnetischen Strahlung in ihrer heutigen Form für diese Erscheinungen zu liefern vermag.

Schon RÖNTGEN hat in seinen ersten berühmten Abhandlungen die wesentlichsten Eigenschaften der Röntgenstrahlen vollzählig erkannt und mitgeteilt:

Sie sind elektrisch und magnetisch unbeeinflußbar.

Sie erregen bestimmte Körper zur Fluoreszenz.

Sie besitzen bedeutendes Durchdringungsvermögen.

Sie schwärzen die photographische Platte und sind auch sonst photochemisch wirksam.

Sie ionisieren Gase.

Besonders das Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen hat sich bald als ein sehr brauchbares Mittel erwiesen, um ihre Eigenschaften näher zu studieren; quantitativ verwendet man hierzu den Absorptionskoeffizienten. Um ihn zu erhalten, führt man folgenden Versuch aus: Man mißt die Intensität[1]) eines Röntgenstrahlbündels J_0 vor und J nach dem Durchgang durch eine absorbierende Schicht, z. B. durch eine Aluminiumplatte von der Dicke x cm. Unter der Voraussetzung, daß die prozentuale Abnahme der Intensität lediglich proportional (μ = Proportionalitätsfaktor) der Dicke der durchstrahlten Schicht ist und nicht in irgendwelcher Weise von der Intensität selbst abhängt, erhält man

$$\frac{dJ}{J} = -\mu \, dx. \tag{1}$$

[1]) Das ist die pro Sekunde durch die (senkrecht auf die Bündelachse stehende) Flächeneinheit hindurchfließende Energie, welche man z. B. mit einem Thermoelement aus dem Bündel herausholen kann.

Die Integration dieser Gleichung unter Berücksichtigung der Randbedingung

$$J = J_0 \quad \text{für} \quad x = 0$$

ergibt

$$J = J_0\, e^{-\mu x}. \tag{2}$$

e ist hierbei die Basis des natürlichen Logarithmensystems, μ heißt der „Absorptionskoeffizient"; je stärker eine Substanz absorbiert, um so größer ist die Zahl μ. Versuche haben nun gezeigt, daß diese Zahl sowohl von Substanz zu Substanz gegenüber einer bestimmten, konstant gehaltenen Strahlenquelle sich ändert, als auch für eine bestimmte Substanz verschieden sein kann, wenn man die Bedingungen ändert, unter welchen die zu untersuchenden Röntgenstrahlen erzeugt werden. Das Studium des Durchdringungsvermögens der Röntgenstrahlen unter den verschiedenen Erzeugungsbedingungen war lange Zeit das einzige Mittel, um über den Vorgang der Entstehung dieser Strahlen an der Antikathode etwas zu erfahren und erst die Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen an Kristallgittern haben eine weitere, wesentlich aufschlußreichere Methode geliefert, um ein gegebenes Röntgenstrahlbündel auf seine Zusammensetzung zu prüfen, nachdem sie auch in sicherster Weise die Wellennatur der Röntgenstrahlen erwiesen haben. In dem III. Abschnitt über Interferenz und Beugung werden diese Methoden eingehender besprochen werden, hier sollen nur kurz die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen über die Natur der an der Antikathode entstehenden Röntgenstrahlen mitgeteilt und die Theorie ihrer Erzeugung skizziert werden, um bei der Darstellung der Röntgenstrahlquellen mit mehr Freiheit die grundlegenden Tatsachen benutzen zu können.

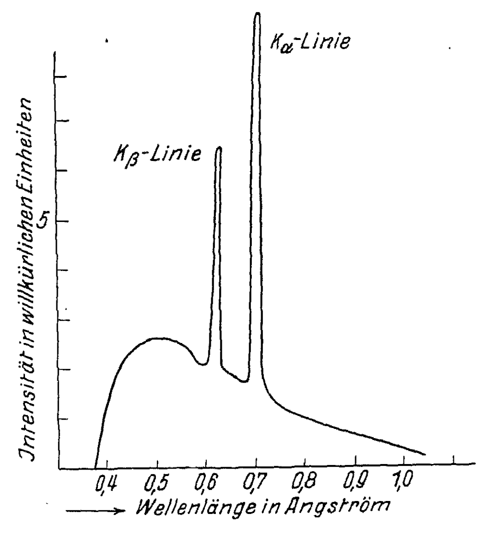


Fig. 1.

Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlung, welche von einer Mo-Antikathode ausgeht. Auf der Abszisse sind die Wellenlängen in Ångström ($= 10^{-8}$ cm), auf der Ordinate die Intensitäten aufgetragen. (Die Ordinate K_α sollte eigentlich doppelt so hoch sein als sie gezeichnet ist und wurde nur aus Platzersparung so niedrig gehalten.)

Wenn man in einer Entladungsröhre Kathodenstrahlen, welche mit etwa 50000 Volt Spannung beschleunigt sind, auf ein Molybdänblech als Anode auftreffen läßt und die hiervon ausgehenden Röntgenstrahlen untersucht, so findet man, daß die Strahlung aus zwei Teilen besteht. Der eine Teil besitzt wenige ganz bestimmte — für das Molybdän charakteristische — Wellenlängen, so daß man sagen kann, die Antikathode sendet mehrere monochromatische Linien aus; der zweite Teil besteht aus einem ganzen Bereich von Wellenlängen, aus dem keine bestimmte besonders hervorragt. Trägt man auf der Abszisse die Wellenlänge und auf der Ordinate die Intensität auf, so erhält man das in Fig. 1 schematisch wiedergegebene Bild:

Die scharfen Linien nennt man die „charakteristische Strahlung" oder die „Eigenstrahlung" der Antikathodensubstanz, während man den nicht monochromatischen Anteil die „Bremsstrahlung" nennt. Während die Wellenlänge,

Linienbreite und Kurvenform der Eigenstrahlung nur vom Antikathodenmaterial und nicht von der verwendeten Spannung abhängt, ist der „Bremsstrahlberg", was Lage und Form anlangt, sowohl von der Substanz als auch insbesondere von den Betriebsbedingungen des Rohres sehr abhängig; gegen das kurzwellige Gebiet bricht die „Bremsstrahlkurve" stets sehr scharf ab, während sie gegen die langwellige Seite weniger steil absinkt. Wenn man die Spannung des Röntgenrohres langsam vermindert, so wandert der kurzwellige Abbruch des Bremsstrahlberges immer mehr nach rechts, während die charakteristischen Linien an ihrer Stelle bleiben und nur an Intensität abnehmen; unterschreitet man aber die Spannung von 20000 Volt, so verschwinden die charakteristischen Molybdänlinien plötzlich, während das Verhalten der Bremsstrahlung hierbei keine besonderen Erscheinungen zeigt.

Zur theoretischen Erklärung des Zustandekommens der charakteristischen Röntgenlinien hat man an die von BOHR begründete Quantentheorie [2] der optischen Spektren anzuknüpfen, welcher es gelungen ist, nicht nur fast sämtliche Linien des Wasserstoff- und Heliumspektrums mit einer Genauigkeit von fünf bis sechs Stellen wiederzugeben, sondern auch die Veränderung der Spektren im magnetischen und elektrischen Felde quantitativ zu erfassen, so daß man jedenfalls die Brauchbarkeit ihrer Axiome bei der Emission von Licht durch angeregte Atome nicht anzweifeln kann.

Die eine dieser Grundannahmen besagt, daß die Elektronen eines Atomes nicht jede mit der klassischen Elektrodynamik verträgliche Bahn dauernd einnehmen können, sondern daß unter diesen Bahnen nur solche von ganz bestimmten Eigenschaften von den Elektronen tatsächlich eingenommen werden; während des Umlaufs in diesen „stationären" Bahnen sendet das bewegte Elektron im Gegensatz zu den Forderungen der klassischen Theorie keinerlei Strahlung aus, vielmehr bleibt die Energie des Atoms hierbei konstant. Ein Wasserstoffatom, welches nur ein Elektron besitzt und daher als einfachster Fall hier zum Beispiel gewählt sei, dessen Elektron sich auf einer dieser erlaubten Bahnen — Quantenbahnen — befindet, sendet also keinerlei Strahlung aus. Eine solche soll vielmehr immer dann emittiert werden, wenn das Elektron aus einer der stationären Bahnen in eine andere übergeht. Wie sich dieser Übergang im einzelnen vollzieht, bleibt offen, er soll nur so schnell erfolgen, daß seine Dauer gegen die Verweilzeit in einer Quantenbahn klein ist, was ja zutreffen muß, wenn die erste Grundannahme gilt. Bei einem solchen Übergang aus einer energiereicheren Bahn in eine ärmere wird die Energie ε frei und diese soll nach einem zweiten Axiom das Atom in Form einer monochromatischen Welle verlassen, deren Frequenz ν durch die Gleichung

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} \tag{3}$$

gegeben ist; h ist dabei die sogenannte PLANCKsche Konstante, deren Wert aus Temperaturmessungen der Hohlraumstrahlung zum erstenmal bestimmt wurde; er beträgt $6{,}54 \cdot 10^{-27}$ erg $\times$ sec; ε ist die Energiedifferenz der beiden stationären Bahnen und gleichzeitig diejenige Energie, welche vom Atom bei der Emission an das Strahlungsfeld abgegeben wird. Die Frequenz ν hängt mit der Wellenlänge durch die Gleichung

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

zusammen ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1}). Wenn sich das Elektron auf der Quantenbahn mit der niedrigsten Energie befindet, kann es nicht strahlen, da eine Abgabe von Energie nicht mehr stattfinden kann, wohl aber kann hier der inverse Prozeß sich ereignen. Führt man dem Atom auf irgendwelche Weise einen ge-

eigneten Energiebetrag ε zu, so wird er von ihm aufgenommen und das Elektron hierbei auf eine höhere Quantenbahn gehoben, so daß sich das ganze System nunmehr in einem emissionsfähigen — „angeregten" — Zustand befindet. Diese Anregung kann sowohl durch Bestrahlung des Atoms als auch durch Zuführung von kinetischer Stoßenergie erfolgen.

Das gesamte optische Spektrum des Wasserstoffs kommt nach dieser Anschauung dadurch zustande, daß in einem Entladungsrohr von den vielen beobachteten Atomen sich die einen in diesem, die anderen in jenem strahlungsfähigen Zustand befinden und daher das eine Atom zu der einen, das andere Atom zur anderen Spektrallinie beiträgt. Nach dem Zurückkehren in den „Normalzustand" absorbieren die Atome wieder und gelangen je nach den ihnen zugeführten Energiebeträgen in verschiedene angeregte Zustände, welche sie unter Emission von Spektrallinien wieder verlassen. Die ganze Mannigfaltigkeit des Spektrums kommt durch das Spiel eines einzigen Elektrons zustande, welches in den verschiedenen stationären Bahnen die Möglichkeit der Emission der verschiedensten Frequenzen besitzt. In ähnlicher Weise schreibt man das Spektrum des Natriums dem einen Elektron zu, welches dieses Element nach den heutigen Anschauungen über das periodische System in der äußersten Elektronenschale besitzt. Die zwei Elektronen der innersten Schale und die acht Elektronen der nächsten Schale sind an der Emission des normalen optischen Bogenspektrums nicht beteiligt, sondern bloß das eine leicht bewegliche Valenzelektron oder L e u c h t e l e k t r o n emittiert das Serienspektrum des Natriums.

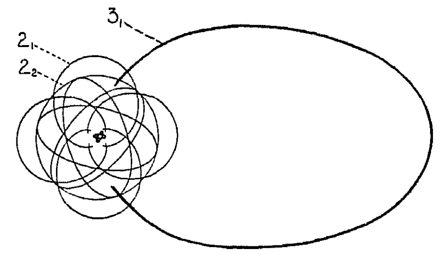


Fig. 2.
Die Elektronenverteilung im Natriumatom. 2 Elektronen bewegen sich auf ganz kleinen Ellipsen um den Kern, welcher selbst nicht gezeichnet ist (K-Schale). 4 Elektronen laufen auf Kreisen um, von welchen einer mit 2_1 bezeichnet ist. 1 Elektron befindet sich auf dem mit 2_2 bezeichneten Kreis. 3 Elektronen beschreiben Ellipsen, deren große Achse gleich dem Durchmesser des 2_2-Kreises ist. Diese letzten acht Elektronen, deren Bahnenergien ähnlich sind, bilden die L-Schale. 1 Elektron — das Leuchtelektron — bewegt sich auf der mit 3_1 bezeichneten Bahn.

Sehr ähnlich ist die Vorstellung über das Zustandekommen der charakteristischen Röntgenlinien. Da die Frequenz dieser Strahlen im Mittel etwa 1000mal so groß ist als die des optischen Lichtes, müssen auch die Energiebeträge, welche aufgenommen bzw. abgegeben werden, in demselben Verhältnis größer sein als beim Licht; für die Emission und Absorption der Röntgenlinien wird man also diejenigen Elektronen verantwortlich zu machen versuchen, welche nur durch wesentlich größere Energien aus einer stationären Bahn in eine andere gebracht werden können; das sind die nahe am Atomkern gelegenen innersten Elektronen. Die Fig. 2 zeigt als Beispiel eine schematische Darstellung der Elektronenverteilung des Natriumatoms.

Zwei Elektronen laufen auf stationären Bahnen um, welche eine vergleichbare Energie aufweisen; sie sind dem Kern am nächsten und daher, was potentielle Energie anlangt, am energieärmsten; ein Elektron, welches eine dieser Bahnen einnimmt, ist nicht fähig, zu strahlen, weil es in keine andere energieärmere Bahn übergehen kann. Diese beiden Elektronen bilden die sogenannte K-Schale des Natriums. Eine ähnliche Zusammengehörigkeit besitzen die nächsten acht Elektronen, die man zur L-Schale zusammenfaßt; jedes von ihnen bewegt sich im Normalzustand des Atoms auf einer „stationären", strahlungslosen Bahn. Nach außen hin wird das Planetensystem des Natriums durch das elfte Elektron

abgeschlossen, das im Normalzustand ebenfalls in einer strahlungslosen Bahn (stark ausgezogen) umläuft, und zwar in der energieärmsten, welche es überhaupt einnehmen kann.

Führt man diesem Atom einen geringen Betrag Energie z. B. dadurch zu, daß man ein Elektron von bestimmter geringer Geschwindigkeit mit ihm zusammenstoßen läßt, so kann dadurch zunächst nur das äußerste Elektron, welches von allen Elektronen infolge seiner großen Entfernung vom Kern am leichtesten beweglich ist, beeinflußt werden. Je nach der Größe des zugeführten Energiebetrages kann dieses Elektron auf eine der energiereicheren erlaubten Bahnen (in der Figur nicht gezeichnet) gehoben werden, denn diese sind ja alle frei und stehen dem Elektron als quantentheoretisch zugelassene Bewegungsmöglichkeiten zur Verfügung; es entsteht auf diese Weise ein angeregtes Atom, welches nach Emission einer Spektrallinie wieder in seinen Ausgangszustand zurückkehren kann.

Ist der zugeführte Energiebetrag groß genug, dann kann das äußerste Elektron auch ganz von seinem Atomrumpf entfernt werden, es wird dann im Sinne der Quantentheorie auf eine „unendlich ferne stationäre" Bahn gehoben, welche aber die Eigenschaft hat, nicht mehr das Atom in geschlossener Kurve zu umgeben; das Elektron bewegt sich nicht mehr auf einer Kreis- oder Ellipsenbahn um den ihm zugehörigen Kern, sondern es verläßt ihn und beschreibt dabei eine Parabel oder Hyperbel, welche es ebenfalls strahlungslos durchläuft, wie man heute unter Ausdehnung der Quantenpostulate auf diese nichtperiodischen Bewegungen anzunehmen geneigt ist. Der Atomrumpf besitzt nun eine überschüssige positive Ladung: das Atom ist ionisiert. Dieser Zustand wird so lange dauern, bis ein anderes Elektron sich dem Ion so weit angenähert hat, daß es in seine Anziehungssphäre gerät; dann wird dieses Elektron aus der Bahn, auf welcher es sich gerade befindet, unter dem Einfluß der Kernladung des Atoms auf eine der erlaubten periodischen Quantenbahnen herabstürzen und dabei eine Spektrallinie emittieren; von dieser Bahn wird es schließlich wiederum unter Lichtemission in die energieärmste Normalbahn zurückkehren. Damit hat der ganze Vorgang sein Ende erreicht, das Ion ist durch Einfangen eines Elektrons wiederum zu einem normalen Atom geworden.

Wenn man nun die dem Atom zugeführte Energie noch mehr steigert, so daß sie ausreicht, eines der acht in der L-Schale befindlichen Elektronen aus seiner stationären Bahn zu entfernen, dann erhält man — bei der Entfernung dieses Elektrons auf eine unperiodische Bahn — ebenfalls ein ionisiertes Atom, aber die Ionisierung ist jetzt nicht durch Abtrennung des Valenzelektrons erfolgt, sondern dadurch, daß in der L-Schale ein Elektron fehlt. Man nimmt nun an, daß das weiter außen befindliche Valenzelektron, welches sich auf seiner Normalbahn bewegt, unter Emission einer Spektrallinie in die L-Schale eintreten und diese wiederum komplettieren kann. Die Energiedifferenz, welche hierbei in Strahlung umgesetzt wird, ist größer als im Falle des optischen Lichtes, da die in der L-Schale befindlichen Elektronen infolge der größeren Kernnähe stärker gebunden sind, als das Valenzelektron; es wird daher auch die Frequenz der emittierten Strahlung nach der Gleichung (3) eine größere sein als die des optischen, vom Valenz- oder Leuchtelektron in seiner Schale ausgesendeten, Lichtes: die jetzt emittierte Spektrallinie liegt im Ultravioletten. Da die Endbahn, in welche das emittierende Elektron gelangt, eine stationäre Quantenbahn der L-Schale ist, rechnet man diese Linie der sogenannten L-Serie des Natriums zu. Nach der Emission dieser L-Linie ist das Atom noch immer ionisiert, aber es ist jetzt ein normales Ion geworden, welches durch Einfangen eines weiteren Elektrons unter Emission optischer Linien sich wieder zum normalen Atom komplettieren kann.

Wenn bei noch weiterer Steigerung der zugeführten Energie endlich auch die innersten Elektronen losgelöst werden können, so erhält man nach Entfernung

eines K-Elektrons aus seiner stationären Bahn ins „Unendliche", d. h. auf eine nicht geschlossene Quantenbahn ein Atom, welches in der K-Schale ionisiert ist, also einen freien Platz in dieser Schale besitzt. Dieser kann dadurch ausgefüllt werden, daß aus der L-Schale eines der darin umlaufenden Elektronen aus seiner Quantenbahn in die freie stationäre Bahn der K-Schale übergeht. Dabei wird eine ganz bestimmte, durch die Energien der beiden Bahnen gegebene Energiedifferenz frei, welche nach der Gleichung (3) zur Emission eines monochromatischen Wellenzuges — also einer scharfen Spektrallinie — führt. Da die Energiedifferenz hier sehr viel größer ist als bei den Bahnen des Valenzelektrons, ist auch die Frequenz der emittierten Linie sehr viel größer: Die Linie liegt im Röntgengebiet und ist eine Linie der „charakteristischen" K-Strahlung des Natriumatoms. Nach Emission dieser K-Linie haben wir ein Atom vor uns, welches in der L-Schale ionisiert ist, denn das in die K-Schale eingetretene Elektron fehlt jetzt in der L-Schale. Es wird also nunmehr eine Linie der L-Serie und schließlich bei der endgültigen Komplettierung des Ions zum neutralen Atom eine optische Linie emittiert werden: Die Ionisierung eines Atoms wandert unter Emission der Linien verschiedener Serien immer mehr nach außen.

Nach diesem Bilde entstehen also die „charakteristischen" Röntgenlinien dadurch, daß nach Entfernung eines Elektrons aus einer der inneren Schalen ein anderes Elektron aus einer weiter außen gelegenen Schale in die freie Bahn übergeht. Da es sich hierbei stets um den Übergang aus einer periodischen stationären Bahn in eine andere stationäre Bahn handelt, werden nur ganz bestimmte Energiebeträge frei, welche sich in der Emission weniger scharfer Spektrallinien äußern.

Besonders wesentlich ist die aus dieser Anschauung erfließende Folgerung, daß die Energie, welche zur Entfernung eines K-Elektrons ins „Unendliche" nötig ist, man nennt sie die Absorptionsenergie der K-Serie, größer ist, als die Energie, welche beim Übergang eines L-Elektrons in die K-Schale in Form einer K-Emissionslinie frei wird, denn das eine Elektron muß bis an die Atomperipherie gehoben werden, während das andere nur aus der L-Schale zurückfällt; die Differenz beider Energien ist also gleich der Absorptionsenergie der L-Schale:

$$K_{\mathrm{Em}} = K_{\mathrm{Abs}} - L_{\mathrm{Abs}}\,. \tag{4}$$

Diese Beziehung wird in der Tat von der Erfahrung bestätigt und bildet eine starke Stütze dafür, daß der obige Mechanismus des Zustandekommens der charakteristischen Röntgenlinien in der Tat das Richtige trifft.

Dieser Mechanismus läßt aber auch die anderen Eigenschaften der charakteristischen Röntgenlinien verständlich werden [3]. Daß die Frequenz der Linien unabhängig von der Spannung am Röntgenrohr ist, ergibt sich ohne weiteres. Denn die Betriebsspannung des Rohres beeinflußt die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und damit die Energie der auf die Antikathode auftreffenden ionisierenden Elektronen. Wenn diese Energie größer ist als die Absorptions- oder Abtrennungsarbeit der K-Elektronen, dann ist die Möglichkeit für die Emission der K-Linien gegeben; der Emissionsakt selbst und die für ihn wesentlichen Energiebilanzen sind aber von der Art der Anregung unabhängig. Die bei der Ionisierung zugeführte Energie bestimmt nur, auf welche aperiodische stationäre Bahn das absorbierende K-Elektron gehoben wird; bei der Emission fällt aber stets ein L-Elektron aus seiner ganz bestimmten Quantenbahn in die freie K-Schalenbahn und emittiert dabei — unabhängig von der Art der Anregung — stets den gleichen Energiebetrag, also stets die gleiche Frequenz. Bloß die Intensität der Emissionslinie wird durch die Spannung beeinflußt; steigert man nämlich letztere und mit ihr die Energie der auf die Anode auftreffenden Elektronen, so wird sich der Vorgang der Anregung auch noch in tieferen Schichten

der Antikathode ereignen können, also auch dann noch, wenn die Kathodenstrahlen beim Eindringen schon etwas Energie verloren haben und die größere Häufigkeit der Anregungsprozesse wird häufigere Emission, also größere Intensität zur Folge haben.

Wenn man endlich die Spannung so weit vermindert, daß die Energie (E) der auftreffenden Elektronen kleiner wird als die K-Ablösungsarbeit

$$E = e\,V < K_{\text{abs}}$$

(e ist die Ladung des Elektrons im statischen System $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ d. Einh., V die angelegte Spannung in absoluten Einheiten, das Produkt liefert die Fallenergie der Elektronen im Spannungsfeld), kann eine Ionisation in der K-Schale überhaupt nicht mehr stattfinden und an diesem Punkte müssen daher die Linien der K-Serie plötzlich verschwinden, eine Folgerung der Theorie, welche — wie schon erwähnt — von der Erfahrung durchaus bestätigt wird. Jede charakteristische Röntgenserie braucht eine bestimmte minimale Anregungsspannung.

Das quantentheoretische Schema der Röntgenspektren läßt auch erkennen, daß es sich hier um Äußerungen des Atominnern handelt, welche von den an der Oberfläche des Atoms sich abspielenden chemischen Vorgängen nicht berührt werden: Die K-Linien des Kupfers haben dieselbe Wellenlänge, ob man sie durch Anregung an einer Anode aus elementarem Kupfer oder aus einer beliebigen Kupferverbindung erzeugt. Nur bei ganz leichten Elementen mit nur wenigen Elektronen fallen Atominneres und Atomoberfläche praktisch zusammen und die Art der chemischen Bindung äußert sich — wenn auch nur in geringfügiger Weise — in einer Veränderung der Röntgenabsorptionsfrequenzen. In dem Kapitel über die Spektroskopie der Röntgenstrahlen, in welchem über die chemische Verwendung der Emissionsspektra berichtet wird, werden die hierher gehörigen Erscheinungen eine noch etwas ausführlichere Darstellung finden.

Die Quantentheorie der Röntgenspektren ist durch das hier kurz skizzierte Bild in der Lage, den größten Teil unserer heutigen experimentellen Erfahrung in recht befriedigender, einheitlicher Weise wiederzugeben; sie wird dabei sowohl qualitativ durch den ganzen Charakter der Erscheinungen, als insbesondere quantitativ durch additive Beziehungen zwischen den verschiedenen Absorptions- und Emissionsfrequenzen — ähnlich wie Gl. (4) — gestützt.

Nicht so übersichtlich geklärt sind die Verhältnisse bei dem anderen Teile der die Antikathode verlassenden Strahlung, bei der Bremsstrahlung. Man war anfangs [4] geneigt, diese rein auf Grund der klassischen Elektrodynamik als die Impulsstrahlung einer gebremsten elektrischen Ladung zu interpretieren.

Ein gleichförmig bewegtes Elektron ist einem stationären Strome äquivalent, da ja nach der Elektronentheorie jeder Leitungsstrom aus bewegten Elektronen besteht; auch ein Kathodenstrahl besteht aus frei fliegenden — also gleichförmig bewegten — Elektronen. Jeder stationäre Strom ist von einem konstanten Magnetfeld umgeben, dessen Kraftlinien Kreise sind, in deren Mittelpunkt der Stromvektor auf der Kreisebene senkrecht steht; dieses Magnetfeld entsteht dadurch, daß jedes gleichförmig bewegte Elektron sein elektromagnetisches Feld mit sich führt. Wird das Elektron plötzlich zur Ruhe gebracht, so ist es nachher im ruhenden Zustand nur mehr von einem elektrostatischen Felde umgeben; die Energie, welche vorher im elektromagnetischen Felde des Elektrons enthalten war, wird während des Bremsvorganges als Welle oder vielmehr als einzelner elektromagnetischer Impuls ausgestrahlt. Die Größe dieser ausgestrahlten Energie ist der Beschleunigung bzw. der Verzögerung des Elektrons $\frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ proportional; sie besitzt außerdem noch eine charakteristische Abhängigkeit von der Richtung, in welcher man das ausgestrahlte Feld beobachtet [4]. In Fig. 3 bedeutet $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des gebremsten Kathodenstrahles, während

im Aufpunkt, also in einer Entfernung $\mathfrak{r}$ vom Orte der Bremsung, das Feld gemessen werden soll. Die Länge von $\mathfrak{r}$ soll gegen die Länge des Bremsungsweges groß sein, die Richtung von $\mathfrak{r}$ soll den Winkel ϑ mit der Richtung $\mathfrak{v}$ einschließen.

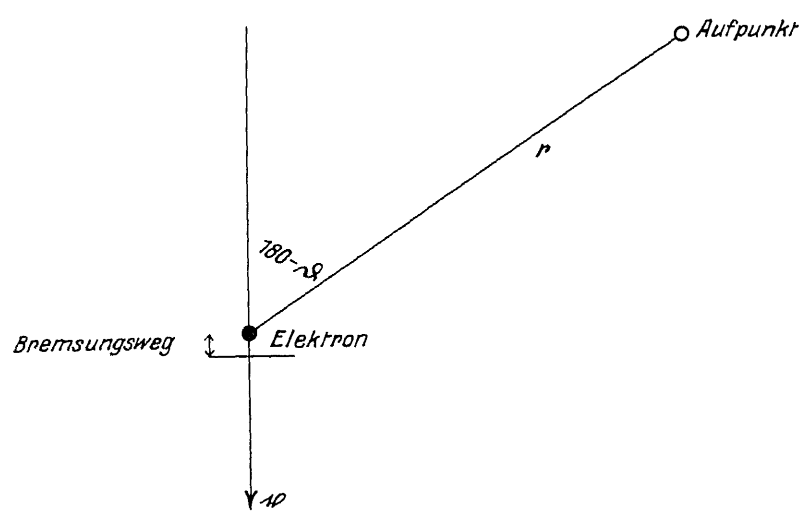


Fig. 3.
Schematische Darstellung der Bremsung eines Elektrons. $\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeitsvektor des Elektrons.

Dann ergeben die Grundgleichungen der klassischen Theorie für den Energiestrom $\mathfrak{S}$ — d. h. für die pro Sekunde durch die im Aufpunkt auf $\mathfrak{r}$ senkrechte Flächeneinheit hindurchtretende Energie —

$$\mathfrak{S} = \frac{e^2 \dot{\mathfrak{v}}^2}{4\pi c^3 r^2} \sin^2 \vartheta . \tag{5}$$

e = Ladung des Elektrons = $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheit.

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum = $3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1}.

$$\dot{\mathfrak{v}} = \frac{d\mathfrak{v}}{dt} .$$

Man kann daraus zunächst ersehen, daß die ausgestrahlte Energie um so größer ist, je plötzlicher die Bremsung erfolgt und daß in der Richtung des Kathodenstrahles ($\vartheta = 0$) gar keine Energie ausgestrahlt wird, während senkrecht hierzu ($\vartheta = 90^0$) am meisten Bremsstrahlung forteilt. Jedes auf die Antikathode treffende Elektron sendet einen derartigen Impuls aus, dessen Energie je nach der Art und Weise, wie das Elektron von den die Antikathode bildenden Atomen gebremst wird, verschieden groß ist. Alle diese unregelmäßig aufeinander folgenden Impulse zusammen bilden die „Bremsstrahlung". Die Formel (5) läßt erkennen, daß eine Prüfung dieser Anschauung am besten dadurch erfolgen kann, daß man die Abhängigkeit, welche $\mathfrak{S}$ von ϑ zeigen muß, experimentell untersucht. Da man hierbei stets mit Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}$ arbeitet, welche der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar werden, hat man auf die relativistische Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit Rücksicht zu nehmen und erhält statt (5) eine andere, etwas kompliziertere Formel, welche $\mathfrak{S}$ als Funktion von $\mathfrak{v}$ und ϑ darstellt. Bei der experimentellen Prüfung hat sich ergeben, daß in der Tat die von der Theorie geforderte räumliche Asymmetrie der Bremsstrahlung gefunden werden konnte.

Trotzdem kann die rein klassische Theorie der Bremsstrahlung nicht befriedigen, da sie eine andere charakteristische Eigenschaft dieser Strahlung unerklärt läßt. Wie schon erwähnt, bricht der Bremsstrahlberg nach der kurzwelligen Seite sehr plötzlich ab, wie dies in Fig. 4 noch einmal dargestellt ist. Die Frequenz ν, bei welcher dieser Abbruch erfolgt, hängt mit der Spannung (in absoluten Einheiten: 1 abs. Einheit = 300 Volt), welche die Kathodenstrahlen beschleunigt, durch die Beziehung

$$eV = h\nu \tag{6}$$

zusammen. Diese Gleichung ist experimentell sehr genau geprüft worden und beweist durch das Vorhandensein der Konstanten h, daß auch die Bremsstrahlung Beziehungen zur Quantentheorie besitzt. Sie besagt ja, daß die kurzwelligste Bremsstrahlung, welche bei der Spannung V entstehen kann, eine Frequenz besitzt, welche derjenigen Energie entspricht, die das Elektron bei völliger Bremsung verliert.

Die Gültigkeit dieser Gleichung erweckt den Eindruck, als ob nicht nur beim Übergang von einer stationären Bahn innerhalb eines Atoms zu einer anderen stationären Bahn desselben Atoms eine monochromatische Linie nach der Frequenzbedingung (4) ausgesendet werden könnte, sondern als ob dieselbe Beziehung auch die Ausstrahlung eines gebremsten Elektrons beherrschte, welches von einer „energiereichen" Bahn mit großer Geschwindigkeit auf eine energieärmere mit kleinerer Geschwindigkeit durch Bremsung übergeht. Die Möglichkeit, auf diese Weise die fundamentale Beziehung (6) zu erhalten, schien so verlockend, daß in neuerer Zeit mit zunehmendem Erfolge Versuche in dieser Richtung unternommen wurden [4], welche ein abschließendes Ergebnis zwar noch nicht gezeitigt haben, aber doch die Einarbeitung der Röntgenbremsstrahlung in die Quantentheorie anbahnen.

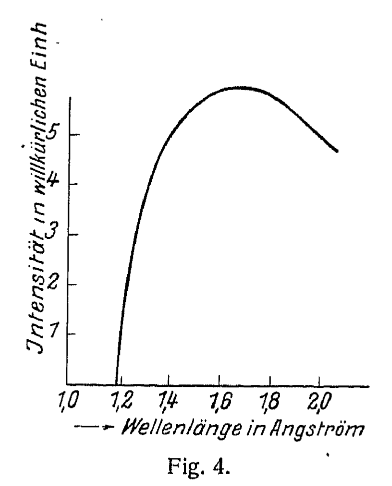


Fig. 4.
Steiler Abfall der Bremsstrahlintensität nach der kurzwelligen „harten" Seite.

Da es ganz von den zufälligen Verhältnissen des Bremsvorganges abhängt, ob das Elektron völlig zur Ruhe kommt oder ob es auf eine geringere Geschwindigkeit gebracht wird, sendet jedes Elektron eine Welle von anderer Frequenz aus und das ganze emittierte Spektrum setzt sich aus diesen zahlreichen Einzelemissionen zusammen; es ist daher keine Wellenlänge besonders bevorzugt, wie dies bei der charakteristischen Strahlung der Fall ist, wo ganz bestimmte, dem Atom eigentümliche Energieniveaus die Emissionsfrequenzen regeln. Die Intensitätskurve bricht bei

$$\nu = \frac{eV}{h} = 7{,}3 \cdot 10^{16} \cdot V$$

plötzlich ab, steigt dann — weil die meisten Elektronen den größten Teil ihrer Energie beim Bremsungsvorgang verlieren — sehr steil an und sinkt nach der langwelligen Seite hin wieder ab, woraus zu schließen ist, daß Bremsungsvorgänge mit geringem Energieverlust nicht besonders häufig vorkommen. Dieser Teil der experimentell gefundenen Kurven ist übrigens meist durch Absorption in der Antikathode stark beeinflußt und daher nicht ohne weiteres theoretisch zu verwerten.

Eine sehr deutliche Veränderung der Bremsstrahlintensität erhält man, wenn man das Anodenmaterial variiert. Wählt man hierzu schwere Atome, so tritt eine starke Vermehrung derjenigen Elektronen ein, welche fast alle Energie bei einem Bremsungsvorgang verlieren; der Bremsstrahlberg wird steiler und höher. Die Fig. 5 zeigt das Ergebnis von Versuchen [4], die zur Prüfung dieser Erscheinung angestellt wurden; die Abhängigkeit der Bremsstrahlintensität vom Antikathodenmaterial ist sehr ausgesprochen; da die Spannung konstant gehalten war, ist jedoch die kurzwellige Grenze bei allen drei Antikathoden die gleiche.

Im Gegensatz zur charakteristischen Strahlung, deren Erscheinungskomplex von der Quantentheorie einheitlich erfaßt wird, steht die theoretische Deutung des Erfahrungsmaterials über die Bremsstrahlung noch im Zeichen eines Dualismus Quantentheorie — klassische Elektrodynamik, zu dessen Überwindung beim jetzigen Stande der Dinge wohl am ehesten genaue Messungen der Spektral-

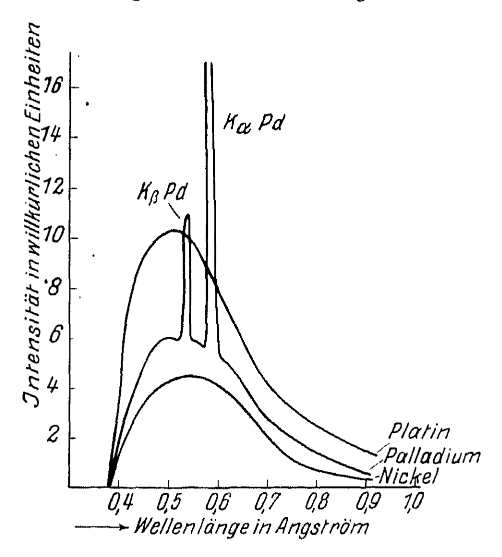


Fig. 5.
Bremsstrahlspektren bei verschiedenem Antikathodenmaterial und konstanter Spannung.

kurve der von dünnen metallischen oder noch besser von gasförmigen Antikathoden ausgehenden Bremsstrahlung beitragen könnten.

Diese kurze Darstellung der an der Antikathode sich abspielenden Vorgänge sei hier vorausgeschickt, um in den folgenden Kapiteln, welche im wesentlichen die Technik der Erzeugung von Röntgenstrahlen behandeln sollen, mit größerer Freiheit die Begriffe Bremsstrahlung, charakteristische Strahlung, Frequenz, Wellenlänge usw. verwenden zu können; bei der Besprechung der Verwendung der Röntgenstrahlen wird es nachher notwendig sein, das hier gegebene vorläufig orientierende Bild Punkt für Punkt zu vertiefen und auf den Stand unserer heutigen Kenntnisse zu bringen. Für das nächste Kapitel entnehmen wir dieser Orientierung als Wichtigstes die Kenntnis, daß zur Erzeugung von Röntgenstrahlen zwei Dinge wesentlich sind:

1. Ein evakuiertes Gefäß, in welchem man freie Elektronen erzeugen kann, und

2. ein hochvoltiges Spannungsgefälle, mit dem man die Elektronen beschleunigt.

Es soll nun davon die Rede sein, wie man diese beiden Forderungen realisieren kann und zwar so realisieren, daß eine konstante verläßliche Röntgenstrahlquelle entsteht. Denn für jeden, welcher Röntgenstrahlen als Untersuchungsmittel verwendet, ist es wesentlich, daß die Erzeugung dieser Strahlen als experimentelle Schwierigkeit völlig in den Hintergrund tritt, so daß die gesamte Mühe und Zeit für die zahlreichen übrigen Aufgaben verwendet werden kann. Nur auf die Vorbereitung der Präparate zur Aufnahme, ihre genaue Justierung und Zentrierung vor dem Röntgenrohr, die Abschirmung der Streustrahlung und endlich auf die Auswertung der erhaltenen Photogramme oder Ionisationsmessungen muß sich seine Aufmerksamkeit konzentrieren, die Röntgenstrahlquelle selbst darf nicht ablenken; sie muß funktionieren, wie eine optische Lichtquelle, die man einschaltet und beliebig lange — auch ohne ständige Aufsicht — brennen lassen kann; erst bei diesem Stande der Dinge bieten die Röntgenstrahlen ein wirksames Forschungsmittel.

Die heutige Technik der Hochspannungsapparate, Röntgenröhren und Hochvakuumpumpen ist bereits so weit fortgeschritten, daß die obige Forderung auf verschiedenen Wegen erfüllt werden kann und bei richtiger Dimensionierung und geeigneter Wahl der Apparate unschwer zu erreichen ist; es soll in den folgenden Abschnitten stets hervorgehoben werden, welche Punkte für die Aufrechterhaltung eines störungsfreien Dauerbetriebes besonders wichtig sind.

---

2. Hochspannungsapparate.

Als solche sind im Prinzip möglich:

A. Influenzmaschine, Gleichstromdynamomaschine, Akkumulatorenbatterie.
B. Induktorien, Transformatoren.

A. Hochspannungsgleichstromanlagen.

Die unter A. genannten Vorrichtungen haben die Eigenschaft, eine konstante Gleichspannung zu erzeugen, was natürlich für die Verwendung an einem Röntgenrohr außerordentlich günstig ist, da ja die einsinnige Beschleunigung der negativen Elektronen mit Hilfe einer Gleichspannung erfolgen muß.

Am idealsten für den Röntgenbetrieb ist eine Akkumulatorenhochspannungsbatterie, da sie neben absoluter Konstanz der angelegten Spannung auch eine einfache und bis auf wenige Promille genaue Messung der Spannung gestattet; Präzisionsmessungen über Anregungsbedingungen sowie über die Grenze des Bremsstrahlspektrums sind an das Vorhandensein einer solchen Batterie beinahe gebunden. Für den normalen Röntgenbetrieb mit chemischer oder technischer Untersuchungsrichtung kommt eine derartige Anlage aber infolge ihrer hohen Anschaffungs- und Wartungskosten nicht in Frage.

Ähnlich verhält es sich mit einer Hochspannungsgleichstrommaschine. Diese werden als Einzelapparate derzeit nur mit einer Spannungsleistung von etwa 10000 Volt gebaut; dies ist eine nur für ganz spezielle Zwecke im Röntgengebiet ausreichende Spannung, welche man durch Hintereinanderschaltung mehrerer Maschinen mindestens auf das Vierfache bringen müßte, um eine geeignete Spannungsquelle zu besitzen. Hierbei sind natürlich auch die Anschaffungskosten hoch, so daß für einen Einzelbetrieb eine derartige Anlage kaum in Betracht kommt. Wenn allerdings an einer Stelle mehrere Röntgenapparate nebeneinander funktionieren sollen, dann bietet eine Hochspannungsmaschine große Vorteile gegenüber einem Betrieb mit Wechselstromapparaten: Völlige Konstanz der Spannung, beliebige Leistungsfähigkeit in bezug auf Stromentnahme; leichte, genaue Messungsmöglichkeit der am Röntgenrohr liegenden Voltzahl, alles Eigenschaften, welche für die Durchführung gewisser Präzisionsversuche unumgänglich nötig, aber auch für einen Röntgenbetrieb mit chemischen und technischen Zielen sehr bequem sind. Zum mindesten wäre es sehr wünschenswert, wenn wenigstens an einer Stelle eine leistungsfähige Gleichspannungsanlage zur Durchführung bestimmter Versuche bestünde.

Influenzmaschinen, welche früher häufig als Spannungsquellen Verwendung fanden, kommen wohl infolge ihrer geringen Stromleistungsfähigkeit für einen dauernd betriebenen Röntgenapparat nicht in Betracht.

B. Hochspannungswechselstromanlagen.

1. Induktorien mit Unterbrecher.

Wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, ist jeder stationäre elektrische Strom von einem konstanten Magnetfeld umgeben, dessen Struktur man sich am besten mit Hilfe von Kraftlinienbildern klarmachen kann [5]. In der Fig. 6 zeigt der Vektor i die Richtung des Stromes an, während die Pfeile des Vektors $\mathfrak{H}$ die Richtung der magnetischen Kraftlinien bezeichnen: Diese bilden Kreise um den Leiter als Achse; die Ebene, in welcher diese Kreise liegen, steht senkrecht auf der Richtung des Stromvektors. Legt man mehrere Stromleiter durch Aufrollen eines Drahtes zu einer Spirale nebeneinander, so entsteht, wie dies in der Fig. 7 angedeutet ist, ein stärkeres Magnetfeld, welches durchaus dem eines permanenten Stabmagneten ähnlich ist: Eine stromdurchflossene Spule verhält sich wie ein konstanter Magnet. Andererseits entsteht in einer stromfreien Spule, wenn man sie in ein Magnetfeld bringt, ein Stromstoß, welcher von dem Magnetfeld in der Spule „induziert" wird; die beiden Erscheinungen sind eine die Umkehrung der anderen und daher notwendig miteinander verknüpft.

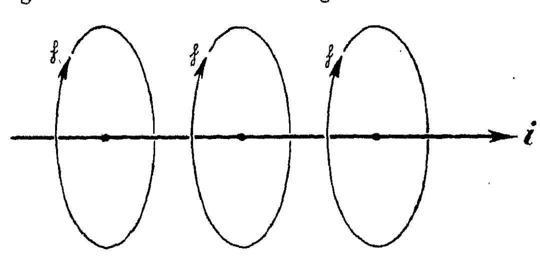


Fig. 6.
Der stromführende Draht *i* ist von einem konstanten Magnetfeld umgeben, dessen Kraftlinien durch die Pfeile $\mathfrak{h}$ angegeben worden.

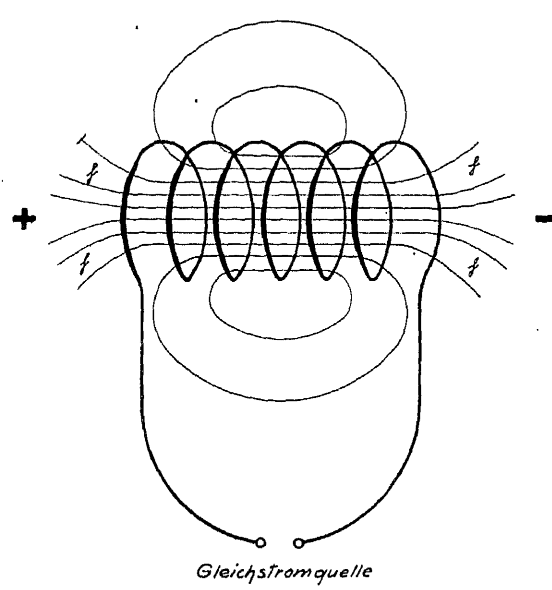


Fig. 7.
Magnetfeld einer stromdurchflossenen Spule.

Wenn man nun den elektrischen Strom, welcher durch die Spule fließen soll, einschaltet, so werden zunächst die ersten Windungen stromdurchflossen, von einem Magnetfeld umgeben sein und daher nach dem Induktionsprinzip in ihren Nachbarwindungen Ströme erzeugen, welche entgegengesetzt dem Primärstrom verlaufen, so daß der letztere nur allmählich auf seinen vollen Wert ansteigen kann. Da der Hauptstrom die Induktionsströme in seiner eigenen Bahn hervorruft, nennt man diese Erscheinung Selbstinduktion. Die Selbstinduktion hat also zur Folge, daß der Strom beim Einschalten nur allmählich anschwillt, was auch dadurch verständlich ist, daß zur Erzeugung des Magnetfeldes, welches um den Leiter herum entsteht, eine gewisse Energie nötig ist, welche dem Primärstrom entnommen werden muß und ihn anfänglich schwächt. Das allmähliche Ansteigen der Stromstärke beim Stromschluß ist für eine Spule von

bestimmter Selbstinduktion in Fig. 8 dargestellt; die Ordinaten sind die Stromstärken in Ampere, die Abszissen die Zeiten in 0,01 Sekunden; man sieht, daß die volle Stromstärke erst nach etwa $^1/_3$ Sekunde erreicht ist.

Eine entsprechende Erscheinung beobachtet man beim Ausschalten des Stromes; hierbei induziert jede Windung in der Nachbarwindung einen gleichgerichteten Strom, welcher den Gesamtstrom verstärkt, man nennt ihn den „Öffnungsstrom" und kann sich seine Entstehung auch auf folgendem Wege klar machen. Solange der Strom in der Spule fließt, besteht in ihrer Umgebung ein konstantes Magnetfeld, in welchem eine bestimmte potentielle Energie aufgespeichert ist; nach Ausschalten des Stromes ist das Magnetfeld, also auch die in ihm enthalten gewesene Energie verschwunden: Sie hat sich in kinetische Energie der bewegten Leitungselektronen umgesetzt und ist als Öffnungsstrom in Erscheinung getreten. Den zeitlichen Verlauf der Stromstärke beim Ausschalten zeigt Fig. 9 wiederum für eine Spule mit ganz bestimmter Selbstinduktion.

Bringt man nun in die Nähe der betrachteten Induktionsspule — wir werden sie im folgenden die Primärspule nennen — eine zweite Spule, die Sekundärspule, so wird in ihr immer dann ein Strom induziert werden, wenn das Magnetfeld, welches die erste Spule umgibt, seine Feldstärke ändert; es wird also insbesondere beim Ein- und Ausschalten des Primärstromes in der Sekundärspule

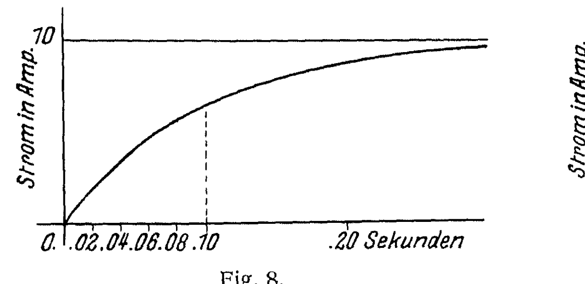


Fig. 8.

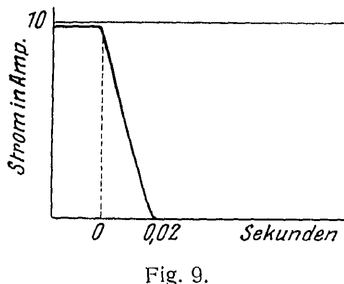


Fig. 9.

Fig. 8. Allmähliches Ansteigen der Stromstärke in einem Leiter mit Selbstinduktion.
Fig. 9. Öffnungsstrom in einem Leiter mit Selbstinduktion; auch nach dem Ausschalten fließt in dem Leiter noch ein Strom, der sehr rasch gegen Null absinkt.

ein Stromstoß — der „sekundäre Schließungs-" und „Öffnungsstrom" — entstehen. Aber auch jede geringe Stromschwankung des Primärstromes wird durch die magnetische Koppelung der beiden Kreise auf den Sekundärkreis übertragen und dort ebenfalls Induktionsströme erregen. Das Auftreten der sekundären Öffnungs- und Schließungsströme wird beim Funkeninduktor als Hochspannungsquelle benutzt.

Die elektromotorische Kraft und mit ihr die Spannung, welche an den Enden eines kreisförmig gebogenen Leiters entsteht, wenn man ihn in ein Magnetfeld bringt, ist proportional der Zahl der von dem Leiter pro Sekunde durchschnittenen magnetischen Kraftlinien; wenn z. B. die kreisförmige Drahtschlinge ruht und das Magnetfeld sich zeitlich ändert, ist sie proportional $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$, der Geschwindigkeit, mit welcher das Magnetfeld entsteht oder verschwindet. Nun zeigen die Figuren 8 und 9, daß die zeitliche Änderung des Primärstroms beim Öffnen des Stromkreises viel rascher erfolgt als beim Schließen; demgemäß ist auch $\frac{d \mathfrak{H}}{\partial t}$ beim Öffnen größer als beim Schließen und der sekundäre Öffnungsstrom übertrifft den sekundären Schließungsstrom beträchtlich an Spannung. Um in der Sekundärwicklung eine wesentlich höhere Spannung zu erreichen, als in der Primärspule, legt man in ihr viel mehr Windungen nebeneinander. Da sich die an

den Enden jeder Wicklung auftretenden elektromotorischen Kräfte hierbei einfach addieren, wächst die Sekundärspannung proportional der Wicklungszahl der Sekundärspule. Ein Funkeninduktor zerfällt also im wesentlichen in drei Teile:

1. Eine Primärspule, welche zur besseren Konzentration der magnetischen Kraftlinien auf einen Eisenkern gewickelt ist und aus wenigen (etwa 100) Windungen starken Drahtes besteht;
2. Eine um diese Spule herumgelegte Sekundärwicklung, welche aus sehr vielen (etwa 100000) Windungen eines dünnen Drahtes hergestellt ist und
3. eine Vorrichtung, welche gestattet, den Strom oftmals in der Sekunde rasch zu schließen und rasch zu öffnen: den Unterbrecher.

Die Wirkungsweise dieser Anordnung ist aus den Figuren 10 und 11 ersichtlich. Die Fig. 10 stellt den zeitlichen Verlauf des Primärstromes beim rasch nacheinander erfolgenden Öffnen und Schließen dar und ist nichts als eine Vereinigung der beiden Figuren 8 und 9. Das langsame Ansteigen des Primärstroms auf eine konstante Stromstärke wird hier vorzeitig durch die Unterbrechung beendet, es schließt sich daran das zeitlich sehr rasch erfolgende Abklingen des

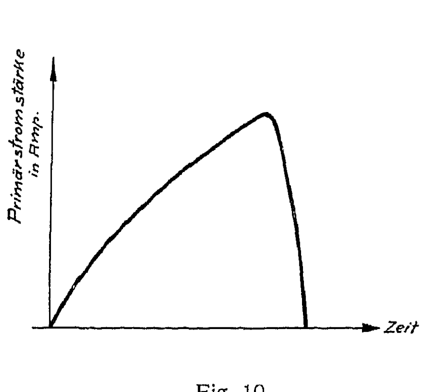


Fig. 10.

Zeitlicher Verlauf des Primärstromes i beim Schließen und sofort nachher erfolgendem Öffnen.

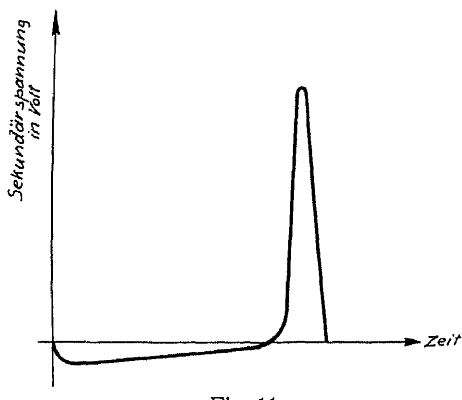


Fig. 11.

Zeitlicher Verlauf der Sekundärspannung E beim Schließen des Primärstromes und sofort nachher erfolgendem Öffnen.

Öffnungsstromes. Die Fig. 11 gibt den der Fig. 10 entsprechenden zeitlichen Verlauf der Spannung in der Sekundärspule wieder. Die beiden Kurven hängen dadurch miteinander zusammen, daß die Spannung E, also die Ordinate der rechten Kurve stets proportional $\frac{di}{dt}$, dem Differentialquotienten der linken Kurve ist.

Beim Einschalten steigt zunächst die Spannung im Sekundärkreis auf einen bestimmten — negativen — Betrag (denn der sekundäre Schließungsstrom ist dem Primärstrom entgegengerichtet); in dem Maße, in welchem der Primärstrom asymptotisch seinem konstanten Wert zustrebt, sinkt die Sekundärspannung, da sich das Magnetfeld der Primärspule jetzt nur sehr langsam zeitlich ändert, immer mehr und würde ohne Unterbrechung dauernd verschwinden. Im Moment der Öffnung steigt sie jedoch, infolge des raschen Abfalls des Öffnungsstromes, sehr stark nach der positiven Seite an, um — bei Stromlosigkeit der Primärspule — wieder auf Null zu sinken. Um die gesamte Spannungskurve des Sekundärstroms zu erhalten, haben wir also pro Sekunde die Fig. 11 so oft aneinanderzuschließen, als es Unterbrechungen pro Sekunde gibt, das ist also etwa 200- bis 500mal. Die Hochspannung, welche ein Funkeninduktor liefert,

ist also keineswegs eine Gleichspannung, sie besteht vielmehr aus zahlreichen nahe beisammen liegenden Spannungsmaximis, welche sehr steil ansteigen und abfallen und zwischen welchen die Spannung praktisch Null ist.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse allerdings etwas komplizierter, als es hier dargestellt wurde, und zwar in erster Linie deshalb, weil auch die Sekundärströme wiederum auf die Primärspule zurückwirken und in ihr Tertiärströme induzieren, welche den Primärstrom verändern. Der so geänderte Primärstrom wirkt dann seinerseits wieder verändernd auf die Sekundärspannung. Wenn auch hierdurch die Einzelheiten des sekundären Spannungsbildes verändert werden — die Wirkung ist ähnlich der, als ob die Windungszahl der Primärspule verkleinert worden wäre —, so bleibt doch der in der Fig. 11 wiedergegebene allgemeine Charakter so weit erhalten, daß wir im folgenden von diesen Komplikationen absehen können.

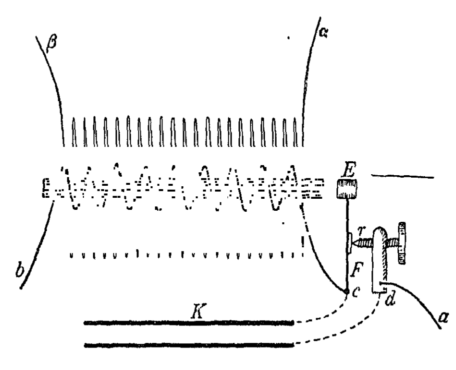


Fig. 12.

a d r c b Weg des Primärstromes, wenn er geschlossen ist. α β Pole der Sekundärwicklung. *E* Unterbrecherhammer. *F* Feder. *K* Kondensator.

Um den Stromabfall beim Öffnen möglichst schnell zu gestalten, ist außerdem meist noch parallel dem Unterbrecher ein Kondensator (in Fig. 12*K*) geschaltet, welcher die Spannungsdifferenz am Unterbrecher herabsetzt und dadurch den Öffnungsfunken unterdrückt. Schematisch ist ein Induktorium in Fig. 12 dargestellt; die Abb. 13 zeigt einen leistungsfähigen Induktor mit geschlossenem Eisenkern. Daß die Spannungskurve der Sekundärspannung tatsächlich die in Fig. 11 gezeichnete Form hat, zeigen die Bilder der Fig. 1 auf der beigegebenen Tafel I. Sie sind dadurch erhalten, daß die Sekundärpole über einen Widerstand kurz geschlossen wurden und dann die in diesem herrschende Stromstärke gemessen wurde. Da sie nach dem Ohmschen Gesetz der Spannung proportional ist, liefern diese Sekundärstromkurven ein getreues Bild der Sekundärspannung. Man sieht auf diesen Bildern sehr deutlich, daß man es hier mit zahlreichen, rasch aufeinanderfolgenden, gleichgerichteten Stromstößen zu tun hat.

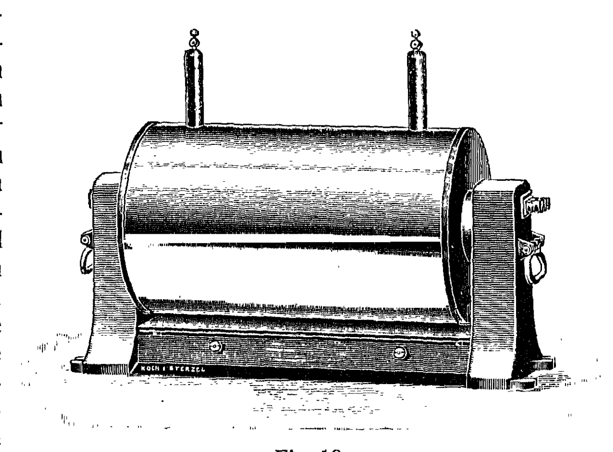


Fig. 13.
Induktorium mit geschlossenem Eisenkern.

Das Verhältnis der Windungszahl N der Sekundärspule und der Windungszahl n der Primärspule

$$\frac{N}{n} = \varrho$$

nennt man das Übersetzungsverhältnis, weil die Spannungsdifferenzen an den Enden der Primär- bzw. Sekundärwicklung im gleichen Verhältnis zueinander

stehen wie diese Windungszahlen. Um ϱ möglichst groß zu gestalten, um also möglichst hohe Spannungen zu erreichen, hat man N sehr groß zu machen; dies zwingt dazu, den Durchmesser des Sekundärwicklungsdrahtes klein zu wählen, da sonst die Dimensionen des Apparats ungemein anwachsen würden. Diese sind ohnehin schon dadurch an eine gewisse untere Grenze gebunden, daß die Sekundärwicklungen gegeneinander und insbesondere gegen die Primärwicklung auf Hochspannung isoliert sein müssen. Die Anordnung der Sekundärwicklungen erfolgt meist in flachen Scheiben, die aus feinem, seideumsponnenem Draht bestehen, mit Paraffin oder Isolierlack getränkt werden und dann, in großer Zahl (100—200) mit Isoliermasse vergossen, zur Sekundärspule vereinigt werden (vgl. Fig. 14). Die Isolation der Sekundärwicklung gegen die primäre Spule wird meist durch ein Rohr aus Hartgummi, Pertinax oder einer anderen Isoliermasse bewerkstelligt.

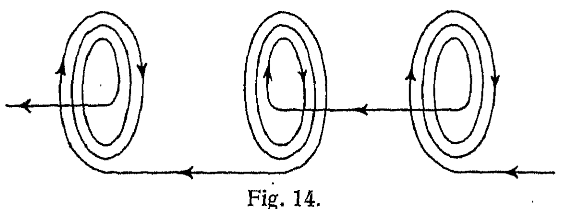


Fig. 14.
Schematische Darstellung der Einzelscheiben einer Sekundärwickelung.

Im Gegensatz zur Sekundärwicklung gibt man den Primärwindungen einen großen Querschnitt, um eine Erwärmung der Primärspule auch bei großen Stromstärken hintanzuhalten. Der Eisenkern, welcher die Primärwicklung trägt, wird meist nicht kompakt gehalten, sondern besteht aus vielen dünnen, gegeneinander durch Lack isolierten Lamellen, da kompakte Metallmassen Anlaß zu sogenannten „Wirbelströmen“ geben, welche eine starke Erwärmung des Apparats und gleichzeitig einen beträchtlichen Energieverlust zur Folge haben.

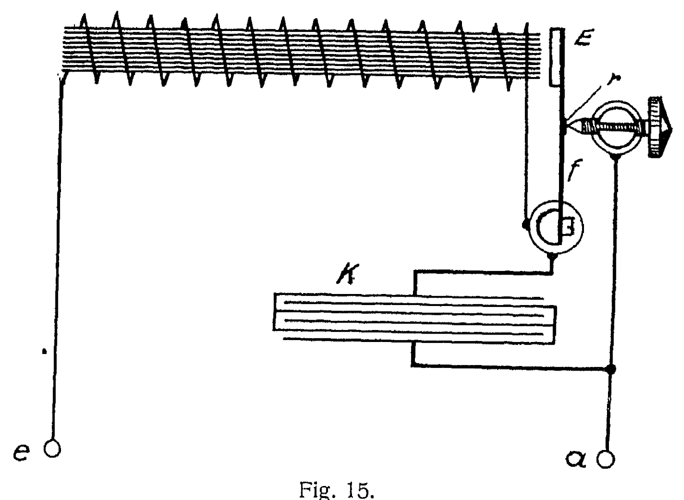


Fig. 15.
Schematische Darstellung eines NEEFschen Hammerunterbrechers.

Ein sehr wichtiger Bestandteil einer derartigen Hochspannungsanlage ist der Unterbrecher [6], dessen einfachste Form der Platinkontaktunterbrecher — auch NEEFscher Hammer genannt — darstellt. Die Fig. 15 zeigt schematisch seine Wirkungsweise. Der Eintritt des primären Gleichstroms erfolge bei e, sein Austritt bei a; er fließt dann durch $e\,f\,r\,a$; die Eisenlamellen der Primärspule werden magnetisch und ziehen das Eisenstück E an, die Feder f biegt sich nach links und der Strom wird an der Stelle r unterbrochen. Hierbei entsteht bei r infolge der großen Selbstinduktion der Spule ein starker, lichtbogen-

artiger Öffnungsfunke, der sehr bald ein Verbrennen der Kontaktstelle zur Folge hätte und der außerdem die Abklingungszeit des Primärstromes sehr verlängert. Um dies zu vermeiden, schaltet man — wie schon früher erwähnt — parallel der Unterbrechungsstelle den Kondensator K, welcher den Öffnungsstrom in sich aufnimmt und die Spannung an der Unterbrechungsstelle herabsetzt. Das Verbrennen der Kontaktstelle r verhindert man durch geeignete Wahl des Kontaktmaterials: Platin, Platiniridium, Wolfram. Trotzdem kann man derartige Hammerunterbrecher nur mit geringen Stromstärken belasten, so daß sie für den praktischen Röntgenbetrieb wohl kaum in Frage kommen.

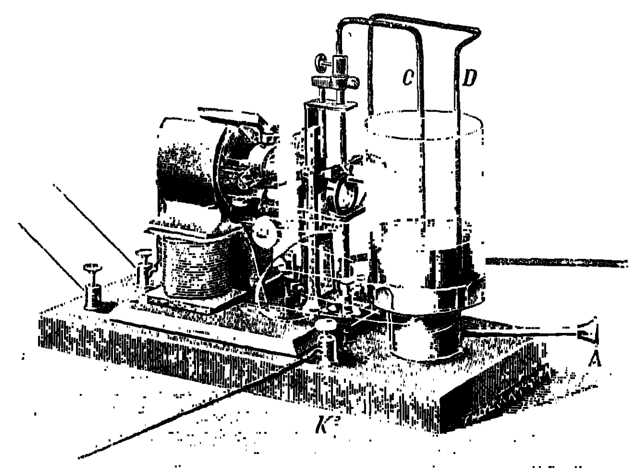


Fig. 16.

Der feste Stift *D* vermittelt die Zuleitung des Stromes zum Quecksilber, während der bewegliche Stift *C* durch den Elektromotor bald eingetaucht (Stromschluß), bald herausgezogen wird (Stromöffnung).

Wesentlich besser bewähren sich die Quecksilberunterbrecher, welche man nach der Art des Kontaktes einteilt in:

Tauchunterbrecher,
Gleitunterbrecher,
Strahlunterbrecher,
Zentrifugalunterbrecher.

Beim Tauchunterbrecher kommt das Schließen und Öffnen des Primärstromes dadurch zustande, daß ein mit einer Platinspitze versehener Stift C (Fig. 16) bald in ein Quecksilbergefäß eintaucht, bald wieder aus demselben herausgezogen, wird. Meist wird die Bewegung dieses Stiftes durch einen eigenen Elektromotor gesteuert; zur Vermeidung der Oxydation wird das Quecksilber mit einer Schicht von Paraffinöl oder Wasser geschützt. Die Fig. 16 zeigt ein einfaches Modell einer derartigen Vorrichtung.

Bei den Unterbrechern mit Gleitkontakt spielt das Quecksilber lediglich die Rolle eines leitenden Schmiermittels, welches die Aufgabe hat, den Kontakt der beiden aneinander vorbeigleitenden Metallteile zu verbessern. Meist besteht der Apparat aus einer auf einem Träger befestigten Kupferbürste oder Kupferplatte, welche an der Oberfläche einer rotierenden Trommel schleift. Diese Trommel selbst besteht aus Hartgummi oder aus einer anderen isolierenden Substanz und trägt zwei in die Oberfläche eingelassene Kupferstreifen, welche bei der Berührung mit der Bürste den Kontakt vermitteln; wenn die Bürste auf dem Hartgummi schleift, ist der Kontakt unterbrochen. Zur Sicherung

des Kontaktes läßt man die Kontaktstelle dauernd von Quecksilber überrieseln. Die Fig. 17 zeigt einen Quecksilbergleitunterbrecher.

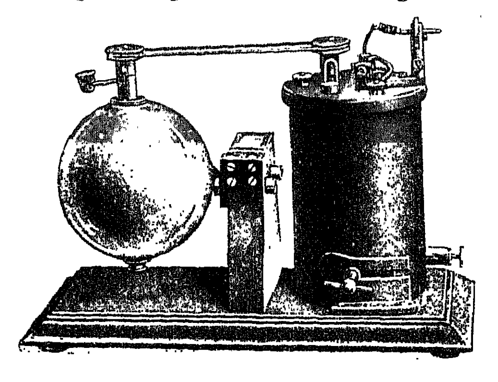


Fig. 17.

Größere Bedeutung als den bisher erwähnten Typen kommt für den praktischen Gebrauch den Strahlunterbrechern zu. Ihr Prinzip ist folgendes: Ein rechtwinklig gebogenes, unten zu einer durchlochten Kugel erweitertes, Metallrohr M, welches sich durch den Motor R in rasche Rotation versetzen läßt, taucht unten in Quecksilber ein (Fig. 18), das mit einer isolierenden Flüssigkeit so hoch bedeckt ist, daß auch noch der wagerechte Rohrteil von ihr umgeben ist. Wird das Rohr in rasche Umdrehung versetzt, so wird das Quecksilber durch die Zentrifugalkraft angesaugt und in kräftigem Strahl durch den horizontalen Rohrteil gegen die Gefäßwand geschleudert. Wenn diese letztere aus einer isolierenden Wand mit eingelassenen Metallteilen besteht, wird durch den Quecksilberstrahl bald der Kontakt vermittelt, bald wird — beim Auftreffen auf Isoliermaterial — der Strom unterbrochen sein. Je nach der Umdrehungszahl der Metallröhre und je nach der Zahl der leitenden Kontaktstellen in der Wand läßt sich bei diesem Modell eine Unterbrechungszahl von 1000—1500 pro Sekunde erreichen.

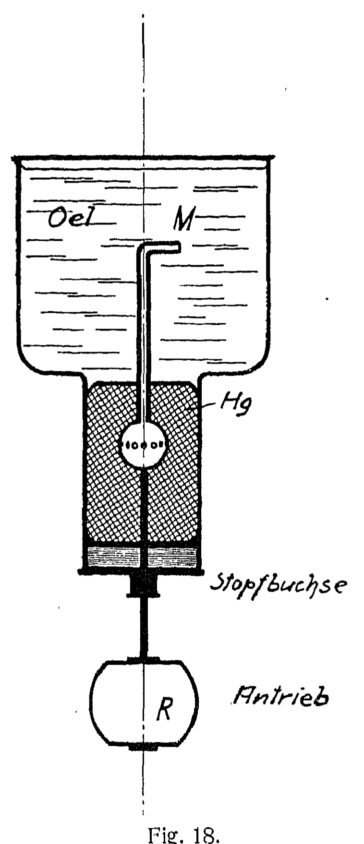


Fig. 18.
Schematische Darstellung eines Quecksilberstrahlunterbrechers.

Wenn auch dieser Unterbrechertyp wesentlich besser arbeitet als die bisher genannten, so besitzt er doch noch den besonders für Dauerbetrieb sehr empfindlichen Mangel, daß das Quecksilber in der darübergeschichteten Flüssigkeit sehr bald emulgiert wird, wobei ein das Funktionieren verhindernder grauer Schlamm entsteht. Man hat daher an Stelle des Petroleums ein nicht oxydierendes Gas — Wasserstoff- oder Leuchtgas — gewählt und das Unterbrechergefäß luftdicht abgeschlossen. Die Fig. 19 zeigt einen sehr leistungsfähigen Gasunterbrecher, dessen Unterbrechungszahl noch höher gebracht werden kann, als die eines mit Flüssigkeit gefüllten Strahlunterbrechers.

Eine ebenso leistungsfähige Type stellt der Zentrifugalunterbrecher dar, dessen Prinzip der Fig. 20 entnommen werden kann. Ein Quecksilbergefäß, welches eine ringförmige Ausbauchung QQ besitzt, wird durch den Elektromotor M in rasche Umdrehung versetzt. Infolge der Zentrifugalkraft sammelt sich das Quecksilber an der Stelle des größten Durchmessers an und bildet dort einen metallischen, rasch rotierenden Ring. In diesen Ring taucht ein Rädchen S ein, welches um seine Achse A_2 entweder durch einen

eigenen Mechanismus oder durch die Reibung am Quecksilber $Q\,Q$ gedreht wird. Dieses Rädchen, dessen Achse die eine Stromzuführung darstellt, besteht zur Hälfte aus Isoliermaterial, zur Hälfte aus Metall. Bei Berührung des metallischen Teiles s mit $Q\,Q$ ist der Strom geschlossen, während der übrigen Zeit unterbrochen. Die Unterbrechungszahl kann durch die Umdrehungsgeschwindigkeit des Gefäßes, die Stromschlußdauer durch die Einstellung des Rädchens S variiert werden. Es gibt eine ganze Reihe von verschiedenen konstruktiven Realisierungen dieses Unterbrecherprinzips, welche sich alle gut bewährt haben und Unterbrechungszahlen bis etwa 1000 liefern. Die Fig. 21 zeigt eine gebräuchliche Ausführungsform eines Zentrifugalunterbrechers.

Auf einem ganz anderen Prinzip beruhen die elektrolytischen Unterbrecher [6]. In ein Glasgefäß, welches verdünnte Schwefelsäure enthält

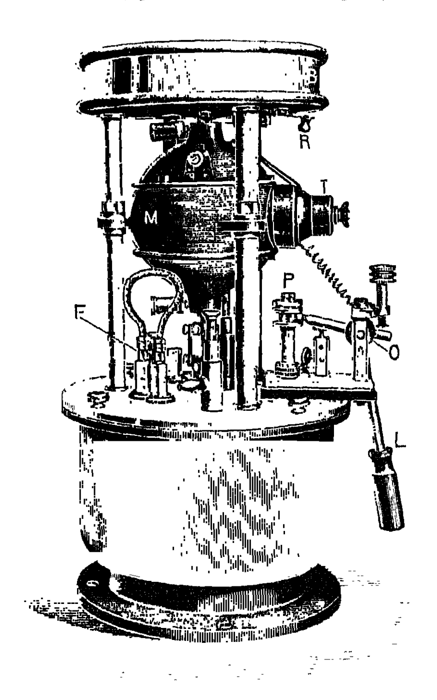


Fig. 19.
Gasunterbrecher. Der Antrieb erfolgt hier von oben.

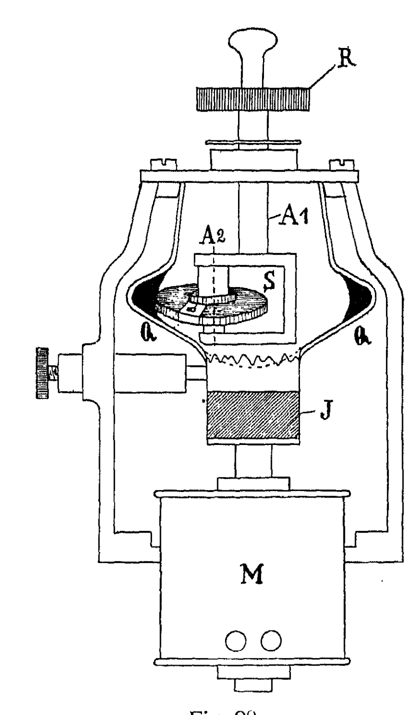


Fig. 20.
Schematische Darstellung eines Zentrifugalunterbrechers.

(Fig. 22), tauchen zwei Elektroden: eine große Bleiplatte Pb, welche zum negativen Pol gemacht wird und ein Eisenstab, welcher unten in eine kleine Platinspitze (Pt) endet und bis auf diese Spitze völlig durch Porzellan von der Flüssigkeit abgeschlossen ist. Leitet man durch eine derartige Vorrichtung einen Gleichstrom von über 20 Volt, so tritt an der Anode, wo infolge der kleinen Oberfläche eine außerordentlich hohe Stromdichte herrscht, eine sehr plötzliche Erwärmung und starke elektrolytische Zersetzung der Flüssigkeit ein. Hierbei bildet sich an dem Platinstift augenblicklich eine Gasschicht, welche die Stromleitung unterbricht. Hierdurch steigt die Spannung an der Unterbrechungsstelle plötzlich sehr an, es tritt ein Funke auf, welcher die Dampf- oder Gasblase zerstört und dadurch den Stromkontakt wiederum vermittelt. Nach Schließung des Stromes entsteht sofort wieder eine Gasblase, welche unterbricht und der ganze Vorgang verläuft so schnell, daß man einige tausend Unterbrechungen

pro Sekunde erhält, von denen jede einzelne sehr rasch erfolgt und daher für die Induktion eines sekundären Öffnungsstromes sehr günstig ist. Im Gegensatz zu den Quecksilber- und Hammerunterbrechern ist beim elektrolytischen Unterbrecher das Parallelschalten eines Kondensators nicht nur unnötig, sondern sogar nachteilig, da der Unterbrechungsfunke hier für das Zerstören der Gas- oder Dampfblase notwendig ist.

Damit sind wohl diejenigen Unterbrecherprinzipe, welche eine technisch brauchbare Realisierung gefunden haben, erschöpft und wir wollen nunmehr dazu übergehen, die Brauchbarkeit der bisher aufgezählten Apparate im Hinblick auf die Forderungen zu beurteilen, welche bei einem physikalischen Röntgenbetrieb an sie gestellt werden. Hierbei ist zunächst zu betonen, daß diese Forderungen sehr wesentlich von denjenigen abweichen, welche ein medizinischer

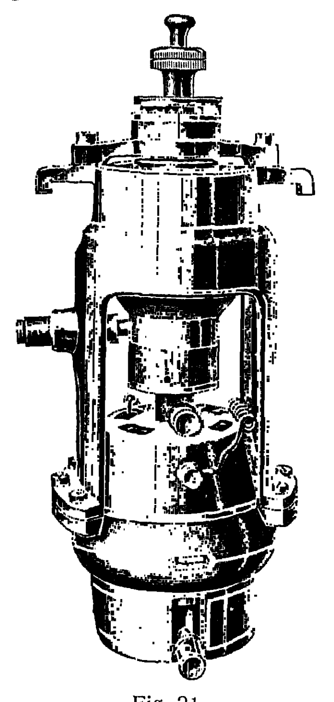
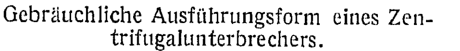


Fig. 21.



Gebräuchliche Ausführungsform eines Zentrifugalunterbrechers.

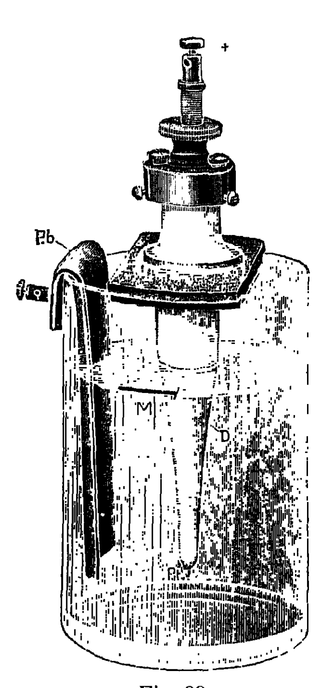


Fig. 22.

Elektrolytunterbrecher nach WEHNELT.

Röntgenbetrieb erhebt und daß daher das Urteil des Chemikers, Physikers und Ingenieurs über eine bestimmte Anlage sehr anders ausfallen kann, als das des medizinischen Röntgenfachmannes. Für dieses erstere Urteil ist zunächst die Frage maßgebend, welche Ansprüche man bei chemisch-technischen Untersuchungen an die Natur der Röntgenstrahlen stellt. Diese Ansprüche können zwar im einzelnen erst in den nächsten Kapiteln genau entwickelt und begründet werden, wenn die verschiedenen Untersuchungsmethoden eingehender besprochen sind, es seien aber hier zur Beurteilung der Brauchbarkeit der zur Verfügung stehenden Apparate bereits die wichtigsten dieser Forderungen vorweggenommen.

Es gibt zwei wesentlich voneinander verschiedene Untersuchungsmethoden. Die eine arbeitet mit dem monochromatischen Licht der charakteristischen Linien, die andere mit dem „weißen" Röntgenlicht der Bremsstrahlung; in beiden Fällen wird der andere Teil des von der Antikathode abgehenden Röntgenlichtes als unangenehm empfunden. Man will also entweder rein monochromatisches Licht

oder man will weißes Licht, dessen Spektralkurve man kennt und aus welcher keine Frequenz als besonders bevorzugt hervorragt.

In der Einleitung ist erwähnt worden, daß zur Anregung einer monochromatischen Röntgenlinie das Vorhandensein einer bestimmten Spannung — der Anregungsspannung — notwendig ist. Die Intensität der charakteristischen Strahlung ist allerdings unmittelbar oberhalb der Anregungsspannung nur ziemlich gering und steigt — wie schon erwähnt — mit zunehmender Spannung an [7].

Dieses Ansteigen erfolgt in einem gewissen, unmittelbar an die Anregungsgrenze anschließenden Spannungsbereich nach dem Gesetz

$$J = \text{const}\,(V - V_0)^{3/2}, \qquad (7)$$

wobei V_0 die Anregungsspannung bedeutet. Die Fig. 23 zeigt die Intensität der charakteristischen *Mo-Kα*-Strahlung als Funktion der an die Röhre gelegten konstanten Anregungsspannung. Beim weiteren Ansteigen der Spannung verliert jedoch dieses Gesetz seine Gültigkeit und die Kurve biegt nach rechts um, wie dies in Fig. 24 zum Ausdruck gebracht ist. Dieses veränderte Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim tieferen Eindringen in die Antikathode sowohl durch die Art, wie die Elektronen nunmehr ihre Energie verlieren, als auch durch die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode kompliziertere Verhältnisse auftreten.

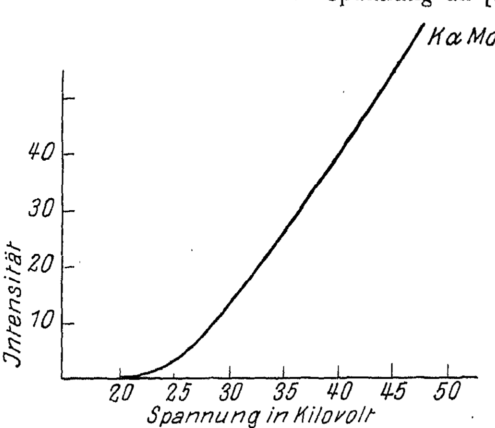


Fig. 23.
Unterhalb $V = V_0 = 20000$ Volt ist die Intensität der charakteristischen Strahlung Null, oberhalb steigt sie proportional $(V - V_0)^{3/2}$.

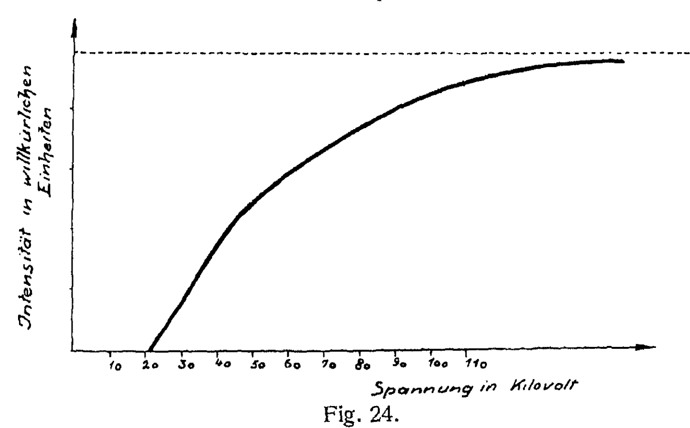


Fig. 24.
Ansteigen der Intensität der charakteristischen Strahlen mit der Spannung.

Aus Fig. 24 kann man entnehmen, daß in dem untersuchten Falle etwa bei der fünffachen Anregungsspannung eine weitere Steigerung der Voltzahl keine weitere Intensitätssteigerung der charakteristischen Strahlung zur Folge hat und daher unzweckmäßig ist. Um eine bestimmte Röntgenlinie — z. B. die *Kα*-Linie des Kupfers — mit optimaler Intensität zu erhalten, hat man dauernd etwa die fünffache Anregungsspannung — also etwa 40000—45000 Volt — an den Elektroden des Rohres aufrecht zu erhalten. Dies kann exakt nur

durch eine der vorerwähnten Gleichspannungsanlagen erreicht werden, da nur diese völlig konstante Spannungen liefern; beim Induktorbetrieb liegen die Verhältnisse wesentlich verwickelter und ungünstiger. In der Fig. 25 ist nochmals die Spannung als Funktion der Zeit während eines Unterbrechungsvorganges aufgezeichnet. Den Teil $o\,a\,c$ — also den entgegengesetzt gerichteten sekundären Schließungsstrom — wollen wir zunächst nicht mitberücksichtigen; er besitzt eine wesentlich geringere Spannung und kommt in Elektronenröhren gar nicht, in Ionenröhren nur untergeordnet zur Geltung.

Uns interessiert im wesentlichen der Teil $c\,c'\,d\,e$; legt man eine derartige Spannung an ein Röntgenrohr an, so wird zunächst, bis zum Punkte c, wo die Anregungsspannung der Molybdänlinie erreicht ist, überhaupt keine charakteristische Strahlung emittiert; das Stück $a\,c$ ist also ebenso wirkungslos wie das Stück $o\,a$. Von c an wird die Linie angeregt, und zwar infolge der wachsenden Spannung mit steigender Intensität, bis bei c' derjenige Punkt erreicht ist, von dem ab die Intensität der Molybdänlinie bis d ziemlich konstant bleibt. Zwischen d und e wird die Linie langsam schwächer und verschwindet bei e wieder völlig. Von der ganzen Expositionszeit oA ist also die für den Versuch notwendige Linie nur während der Zeit BC wirklich vorhanden, und zwar mit einer Intensität, welche sich folgendermaßen berechnen läßt. Die Kurve der Fig. 24 gibt die Intensität als Funktion der Spannung $J = f(V)$, die Kurve der Fig. 25 die Spannung als Funktion der Zeit $V = \varphi(t)$; die Kombination beider Kurven liefert die Intensität als Funktion der Zeit $J = f[\varphi(t)] = J(t)$ und das Integral über diese Funktion, erstreckt von o bis A, liefert die für die Ausbeute an monochromatischem Licht maßgebende Größe Q

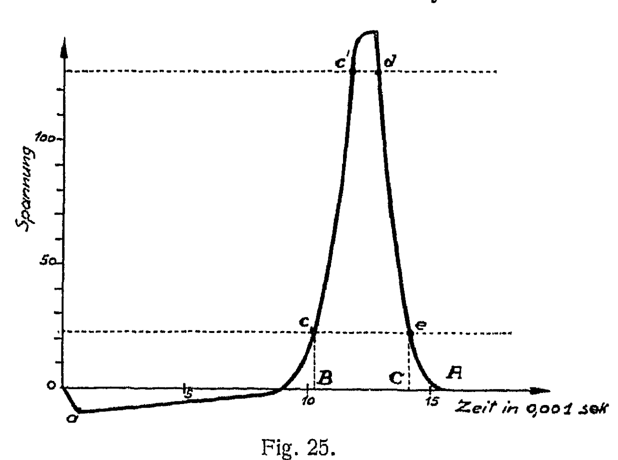


Fig. 25.
Die Spannung als Funktion der Zeit während eines Unterbrechungsvorganges.

$$Q = \int_0^A J\,dt\,. \tag{7a}$$

Das Integral (7a) hängt wesentlich von der Form der Funktion $J(t)$ ab. Nach dem vorher Gesagten ist diese Funktion von O bis B und von C bis A überhaupt gleich Null, so daß nur die Strecke BC für die Integration wirklich in Betracht kommt. Entlang dieser Strecke hängt die Kurvenform $J(t)$ aber im wesentlichen ab von der Kurve $V(t)$, da ja der Zusammenhang zwischen J und V d. h. $J = f(V)$ durch die Kurve der Fig. 24 ein für allemal gegeben ist und von Versuch zu Versuch nicht mehr variiert.

Ausschlaggebend für die Ausbeute an monochromatischer Strahlung ist also die Form der Kurve in Fig. 26; sie ist dann am günstigsten, wenn die Spannung in B plötzlich auf die optimale — also etwa die fünffache Anregungsspannung — steigt, diesen Wert bis C konstant beibehält, und dann wieder plötzlich bei C abfällt, wie dies in der Fig. 26 gezeichnet ist: Dann wirkt nämlich während der ganzen Zeit BC die optimale Anregungsspannung. Im

Gegensatz hierzu stellt die Fig. 27 eine Spannungskurve dar, welche eine wesentlich ungünstigere Ausbeute an monochromatischer Strahlung liefert: Die Spannung steigt von B nur langsam auf die optimale, überschreitet sie dann wesentlich und fällt ganz plötzlich wieder auf die Anregungsspannung ab; voll angeregt wird die Linie überhaupt nur zwischen C und D und hier wird sie nicht ökonomisch angeregt, sondern durch eine zu hohe Spannung, welche das Rohr überflüssig belastet und vor allem eine unnötig starke Bremsstrahlung verursacht, wovon später noch ausführlicher die Rede sein soll.

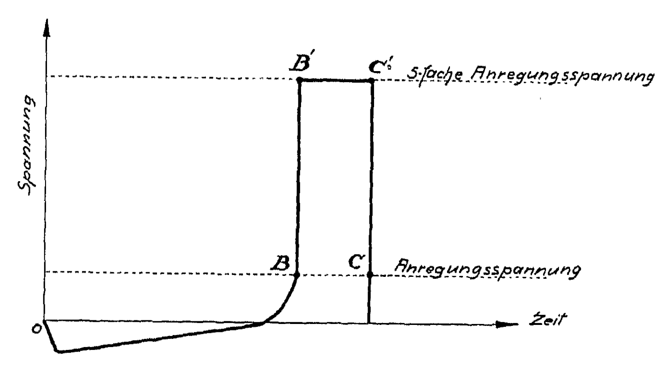


Fig. 26.
Optimale Spannungskurve für die Anregung charakteristischer Strahlung bei einem Unterbrechungsvorgang.

Um die monochromatische Lichtausbeute während einer Unterbrechungsdauer beim Induktorbetrieb möglichst groß zu machen, hat man daher zu trachten, die Strecke BC (Fig. 25) im Verhältnis zu OA möglichst zu vergrößern und die Kurvenform $V = \varphi(t)$ möglichst der Kurve in Fig. 26 anzunähern. Nun sind aber beide Größen durch die Wirkungsweise des Induktionsapparates ziemlich

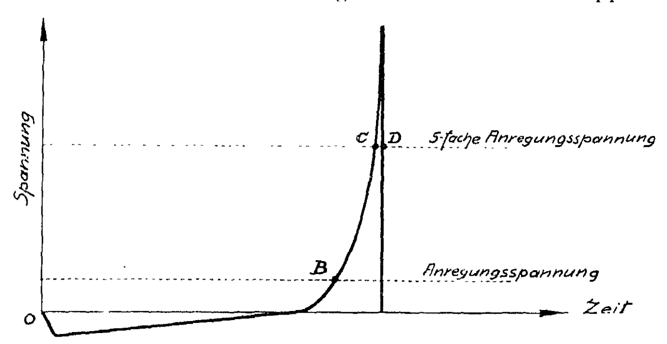


Fig. 27.
Ungünstige Spannungskurve für die Anregung charakteristischer Molybdänstrahlung.

fest gegeben; das, was man während des Versuches einfach variieren kann, sind die Unterbrechungszahl und die Primärspannung. Was die Unterbrechungszahl anlangt, so kann man sagen, daß für die hier geforderten Eigenschaften der monochromatischen Strahlung eine möglichst große Unterbrechungszahl günstig ist. Denn die Verkürzung der Stromflußdauer erfolgt im wesentlichen auf Kosten des Schließungsstromes. In den Fig. 28a und b sind z. B. zwei Unterbrechungsvorgänge gezeichnet, von welchen der erste doppelt so oft pro Sekunde erfolgen kann als der zweite. Beide Unterbrechungen vollziehen sich an demselben Induktorium, d. h. die Selbstinduktion der Primärwicklung bleibt konstant. Durch sie ist aber die Form der Anstiegskurve des Primärstromes gegeben, sie muß

also in den beiden miteinander zu vergleichenden Figuren dieselbe sein; nur wird die Kurve bei seltener Unterbrechung erst bei A, bei doppelt so häufiger Unterbrechung jedoch schon bei A' abgeschnitten. Hier fällt der Strom von der eben erreichten Stärke wiederum gemäß der vorhandenen Selbstinduktion der Primärwicklung und der Wechselwirkung der Spulen aufeinander auf Null ab. Wesentlich für die Form der Kurvenstücke AB und $A'B'$ ist die spezielle Art der Stromöffnung, also der Typ des vorhandenen Unterbrechers.

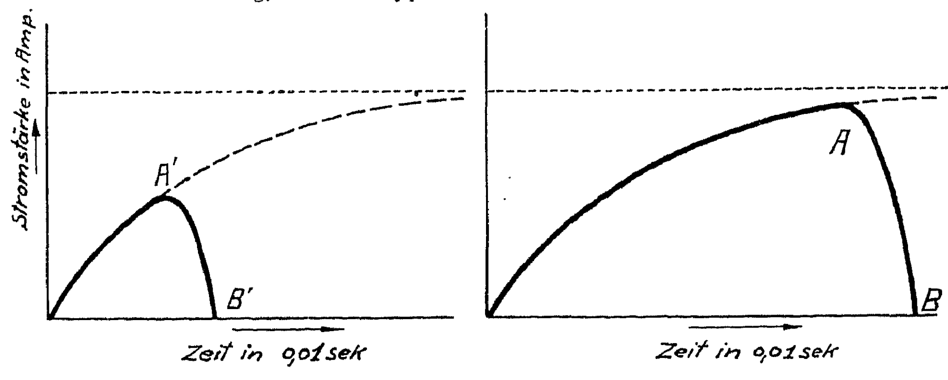


Fig. 28a und b.

Primärstromstärke als Funktion der Zeit während zweier verschieden langdauernder Unterbrechungsvorgänge.

Wie bilden sich die Kurven 28a und 28b ab, wenn man aus ihnen die elektromotorische Kraft im Sekundärkreis ableitet, wenn man also diejenigen Kurven konstruiert, welche sich zu 28a und 28b so verhalten, wie sich Kurve 10 zu Kurve 11 verhält? Da es bei der Konstruktion der Sekundärspannungskurve

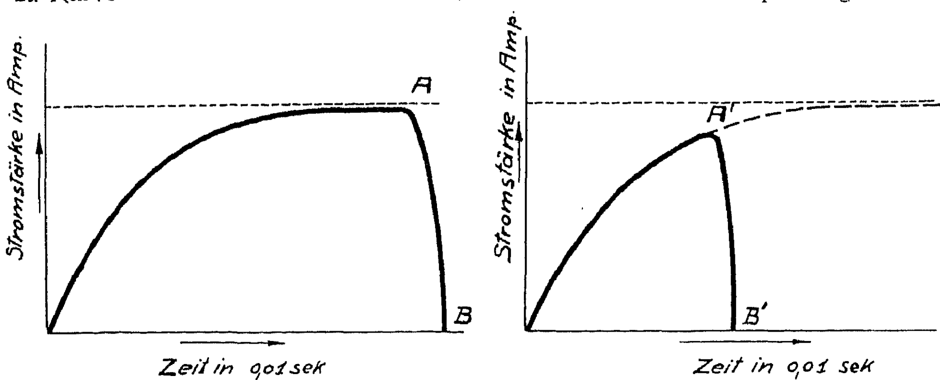


Fig. 29a und b.

Primärstromstärke als Funktion der Zeit bei zwei verschieden lang dauernden Unterbrechungsvorgängen.

im wesentlichen auf den Differentialquotienten der primären Stromkurve ankommt, ist die Spannung des sekundären Öffnungsstromes bei gleich steilem Abfall AB und $A'B'$ in beiden Fällen die gleiche; sie hält aber im Falle 28a nur die Hälfte der Zeit an, da der steile Abfall in 28b doppelt solange dauert als der in 28b. Während man also die Zahl der Spannungsstöße pro Sekunde durch die doppelte Unterbrechungszahl verdoppelt, wird die Dauer des einzelnen Spannungsstoßes in demselben Verhältnis herabgesetzt, so daß die Vergrößerung der Unterbrechungszahl zwecklos war.

Dieser Mißerfolg ist aber durchaus in der speziellen Lage der Unterbrechungsstellen in 28a und 28b begründet; die Figuren 29a und 29b zeigen wiederum die Stromanstiegskurven mit verschiedenen Unterbrechungsstellen; hier stellt die zweite Kurve (29b) die Verhältnisse bei der doppelten Unterbrechungszahl dar, aber die Kurvenstücke, welche den primären Öffnungsstrom (AB und $A'B'$) darstellen, sind hier einander sehr ähnlich, sowohl was Neigung als auch was zeitliche Dauer anbelangt. Dementsprechend sind auch die sekundären Öffnungsströme bezüglich Spannung und Dauer einander sehr ähnlich und man hat hier durch die doppelte Unterbrechungszahl sehr wesentlich gewonnen, indem man nämlich die Zeit, während welcher pro Sekunde eine wirksame Spannung am Rohr liegt, fast verdoppelt hat. Es liegt dies daran, daß man das lange horizontale Stück der Kurve 29a, welches nur Zeit verbraucht, vermieden hat.

Hieraus kann man ersehen, daß man nicht ohne weiteres sagen kann, in welcher Weise eine Erhöhung der Unterbrechungszahl auf die Ausbeute an monochromatischer Strahlung wirkt. Unter der Voraussetzung, daß die Art und Weise des Unterbrechungsaktes selbst (also die Neigung des Stückes AB) sich hierbei nicht ändert, kommt es im wesentlichen darauf an, wie die Schließungskurve des Primärstromes ansteigt und in welchem Punkte dieses Anstieges die Unterbrechungsstellen vor und nach der Veränderung der Unterbrechungszahl liegen. Dies wieder ist im wesentlichen durch die Selbstinduktion der Primärwicklung, durch die Primärspannung und durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden Spulen gegeben, also zum Teil in der Konstruktion des Induktoriums begründet.

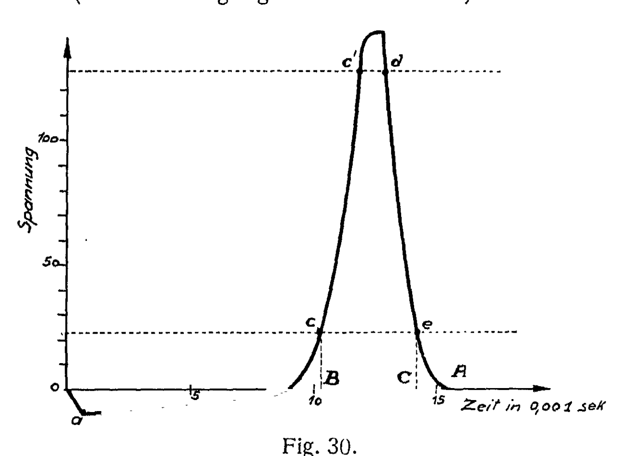


Fig. 30.
Die Spannung als Funktion der Zeit während eines Unterbrechungsvorganges.

Es ist sehr zu empfehlen, sich vor Verwendung eines bestimmten Induktoriums über diese Verhältnisse Klarheit zu verschaffen, also sich insbesondere aus den bekannten Apparatkonstanten, welche man sich gegebenenfalls durch einige einfache Versuche bestimmt, den Verlauf des Primärstromes und aus diesem mit Hilfe des Übersetzungsverhältnisses den Verlauf der Sekundärspannung zu konstruieren, da ein rationelles Arbeiten nur gewährleistet ist, wenn man über die Leistungsfähigkeit der elektrischen Einrichtungen genau orientiert ist.

Wie wird durch die eben betrachteten Verhältnisse die Emission der Bremsstrahlung beeinflußt?

Um dies zu übersehen, greifen wir aus dem kontinuierlichen Spektrum zunächst irgendeine Frequenz ν heraus und verfolgen ihre Intensität während des einen Unterbrechungsprozesses der Fig. 25, welcher — um das Bild vor Augen zu haben — hier nochmals als Fig. 30 wiedergegeben ist. Wir betrachten wieder nur den Öffnungsstrom. Zunächst ist die Intensität J_ν gleich Null, bis die Spannung in absoluten Einheiten V den Wert

$$V = \frac{h\nu}{e} = 1{,}4 \cdot 10^{-17}\,\nu$$

erreicht hat. Dann erscheint die Frequenz ν im weißen Lichte und verstärkt sich mit steigender Spannung nach einem bestimmten Gesetz

$$J_\nu = f(V),$$

welches hier an Stelle der Kurve Fig. 24 tritt und welches aus mehreren Untersuchungen wenigstens in einem bestimmten Frequenzbereich empirisch bekannt ist. Über die theoretischen Versuche, dieses Gesetz zu erhalten, wird später berichtet werden, man hat hierzu die in der Einleitung erwähnte quantentheoretische Betrachtung der Bremsstrahlung verwendet. Es ist

$$J_\nu = C\,[Z\,(\nu_{\max} - \nu) + b\,Z^2],$$

wobei Z die Ordnungszahl des Kathodenmateriales und $\nu_{\max}$ die kurzwellige Grenzfrequenz des Spektrums darstellt; C und b sind Konstante.

An Stelle von V hat man nun wiederum die in Fig. 30 wiedergegebene Funktion $V = \varphi(t)$ einzusetzen und über die Zeit von 0 bis C zu integrieren.

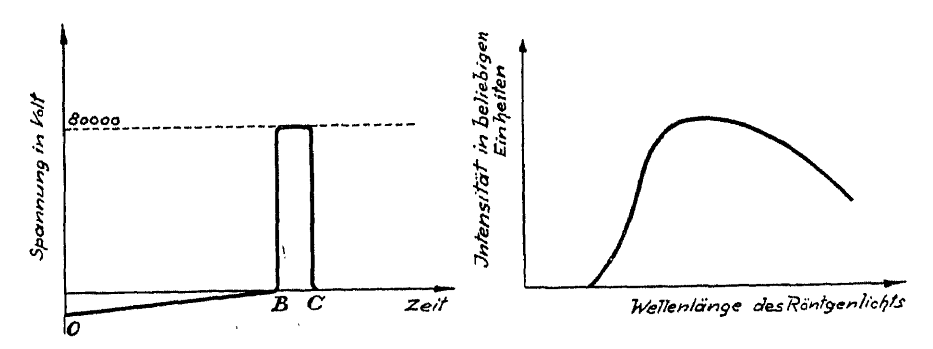


Fig. 31a und b.
Spannungskurve und dazugehöriges Bremsspektrum.

Man erhält dann die Gesamtenergie, welche in dem Frequenzbereich zwischen ν und $\nu + d\nu$ die Antikathode während der Dauer eines Unterbrechungsvorganges verläßt:

$$Q_\nu = \int_0^C J_\nu\,dt\,. \tag{7b}$$

Die Integrale Q_ν hat man nun für jedes ν des ganzen Frequenzbereichs zu bilden und mit ihnen als Ordinaten die „Bremsstrahlkurve“ zu konstruieren. Ihre Form wird wiederum sehr weitgehend durch die Form der Spannungskurve bestimmt sein; wenn die letztere die in Fig. 31a angegebene Form hat, dann sieht die Bremsstrahlkurve so aus, wie es in Fig. 31b gezeichnet ist, hat also beiläufig die Form der normalen Bremsstrahlkurve bei Gleichspannungsbetrieb; dieses Spektrum wird allerdings nicht während der ganzen Betriebszeit emittiert, sondern nur während einer Zeit, die sich zur Gesamtzeit so verhält, wie BC zu OC. Die Figuren 32a und 32b stellen ebenfalls zusammengehörige Kurvenbilder dar, welche die Verhältnisse illustrieren, die bei weniger steiler sekundärer Spannungskurve (Fig. 32a) obwalten. Hierbei wird die steile, kurzwellige Grenze des Spektrums zu einem wesentlich flacheren Abfall verzerrt und man darf jedenfalls aus Messungen an Röntgenrohren, welche mit Induktorien betrieben werden, nur unter vorsichtiger Berücksichtigung aller hier angedeuteten Verhältnisse quantitative Schlüsse, betreffend die Intensitäten der verschiedenen Frequenzen, ziehen.

Die gesamte Emission der Antikathode setzt sich einfach aus den beiden Anteilen — monochromatisch und weiß — zusammen und wir können uns nunmehr der Frage zuwenden: Wie kann man eine möglichst günstige Ausbeute an charakteristischer Strahlung erreichen und dabei gleichzeitig die Bremsstrahlung, welche häufig bei monochromatischen Aufnahmen stört, möglichst unterdrücken?

Wie schon früher erwähnt, beträgt die für eine intensive Erregung der charakteristischen Strahlung nötige Röhrenspannung etwa das Fünffache der Anregungsspannung V_a; wenn hierbei die Kurvenform der Sekundärspannung ähnlich der in Fig. 31a gezeichneten ist, so liegt der kurzwellige, sehr steile Abbruch des Bremsstrahlberges bei der Frequenz

$$\nu = 5\,V_a \frac{e}{h},$$

wenn V_a die Anregungsspannung der monochromatischen Linie ist; knapp daneben befindet sich das Maximum des Bremsstrahlberges, so daß der größte Teil der

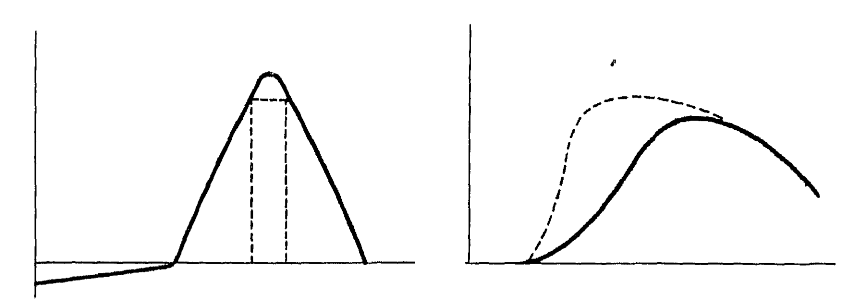


Fig. 32a und b.
Spannungskurve und dazugehörige Bremsstrahlkurve.

unerwünschten Bremsstrahlung sehr viel kurzwelliger — härter — ist, als die für den Versuch gewünschte monochromatische Linie. Man ist hierdurch in der Lage, unter Umständen durch Einschalten eines selektiven Filters die Intensität der Bremsstrahlung herabzusetzen, falls sie trotz der großen spektralen Entfernung von der charakteristischen Strahlung stören sollte.

Aus alledem kann man entnehmen, daß auch bei günstigster Verwendung eines Induktoriums nur ein verhältnismäßig kleiner Bruchteil der Zeit als „effektive" Belichtungszeit gewertet werden kann, daß daher die tatsächlich anzuwendenden Belichtungszeiten wesentlich höher sind, als es bei der Verwendung von konstanter Gleichspannung nötig ist.

Wenn man andererseits für polychromatische Aufnahmen das weiße Röntgenlicht benötigt, so ist es bei der Verwendung von Induktorien schwer, sich über die Form der Bremsstrahlkurve genau zu unterrichten. Selbst eine spektrale Aufnahme dieser Kurve bietet keine ganz sichere Basis für eine Verwertung der von den verschiedenen Frequenzen des weißen Lichtes herrührenden Intensitäten, weil verhältnismäßig geringfügige Veränderungen im Unterbrecher die Form der sekundären Öffnungsstromkurve beeinflussen und dadurch die Bremsstrahlkurve weitgehend verzerren können.

Die Verwendung von Kapazitäten zum Ausgleichen der sekundären Spannungsschwankungen soll später — bei der Besprechung der Transformatoren — erörtert werden.

Abgesehen von den im Wesen des Induktionsapparates gelegenen Mängeln, können derartige Hochspannungsanlagen recht brauchbare Stromquellen ab-

geben; die Fig. 33 zeigt das Schaltungsschema eines zweispuligen Universal-Induktorapparates, dessen Photographie als Fig. 34 wiedergegeben ist.

Es bedeuten in Fig. 33: 1 die beiden Sekundärwicklungen, *A*, *B*, *C* die Enden der Sekundärspulen, welche bei *B* miteinander verbunden sind, so daß *A* und *C* die Pole der Hochspannung darstellen. 2 sind die beiden Primärwicklungen, deren Enden mit *a*, *b*, *c*, *d* bezeichnet sind. Sie können mit Hilfe einer Schaltvorrichtung *PSt* in verschiedener Weise miteinander verbunden werden. *S* ist ein zweipoliger Hebelausschalter, welcher den Apparat an das Netz zu legen gestattet; *W* und *PS* stellen das Unterbrecheraggregat dar, welches aus mehreren Unterbrechertypen besteht, die nach Belieben gewechselt werden können; *OW* ist ein Ohmscher Widerstand, der zur feineren Regulierung des Primärstromes dient; *SW* ist ein zweiter Widerstand zur groben Regulierung des Primärstromes. *U* ist ein Umschalter, welcher die verschiedenen vorhandenen Unterbrechertypen einzuschalten erlaubt.

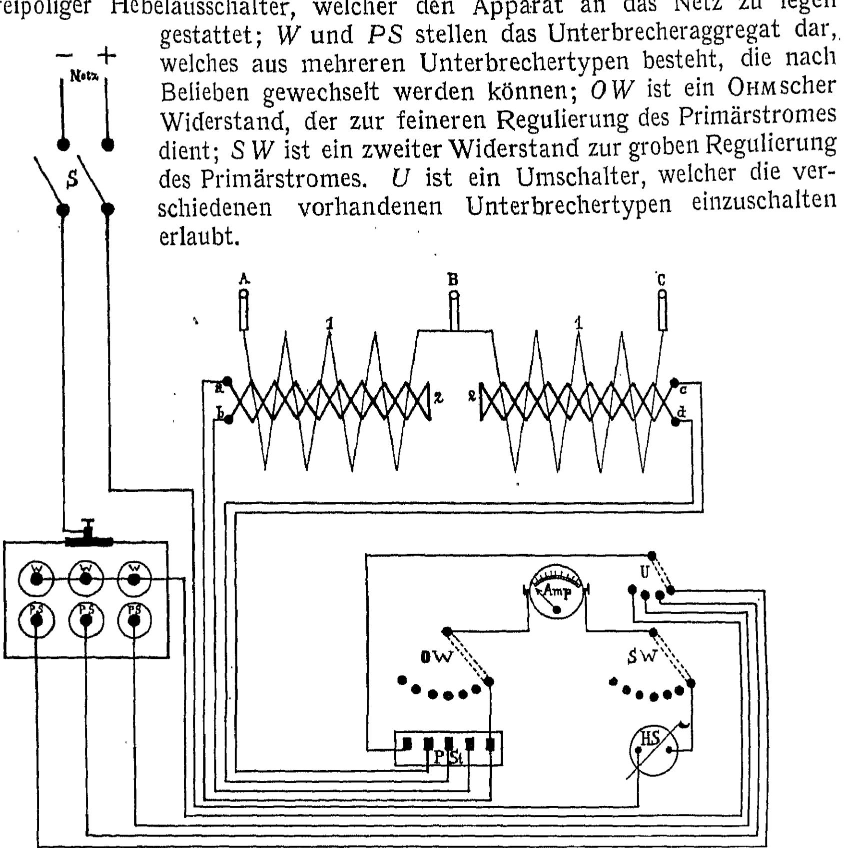


Fig. 33.
Schaltungsschema des Primärkreises einer Induktoranlage.

Eine derartige Anlage ist besonders dann am Platze, wenn als Primärstrom lediglich Gleichstrom von einer Spannung zwischen 60 und 200 Volt zur Verfügung steht; man muß jedoch darauf achten, daß die Dimensionierung des sekundären Drahtquerschnitts hinreichend groß gewählt wird, um eine dauernde Belastung der Anlage zu gestatten. Aber auch dann wird es kaum möglich sein, eine derartige Röntgeneinrichtung so betriebssicher zu gestalten, daß man — und hierauf kann man bei chemischen und technischen Untersuchungen nicht verzichten — dieser Stromquelle dauernd — also etwa 24 Stunden ohne Unterbrechung — 25 Milliampere bei einer Spannung von 50000—60000 Volt entnehmen kann; vielmehr wird man hierfür, wenn irgend möglich, einen unterbrecherlosen Transformator von geeigneter Konstruktion wählen.

Damit soll nicht gesagt sein, daß man nicht mit einer derartigen Anlage sehr gute Röntgenbilder — speziell medizinische — erhalten kann, aber wenn

es sich darum handelt, eine neue Anlage zu bauen, wird man heute wohl kaum mehr Induktorien nehmen, sondern man wird Transformatoren bevorzugen, zu deren Besprechung nunmehr übergegangen sei.

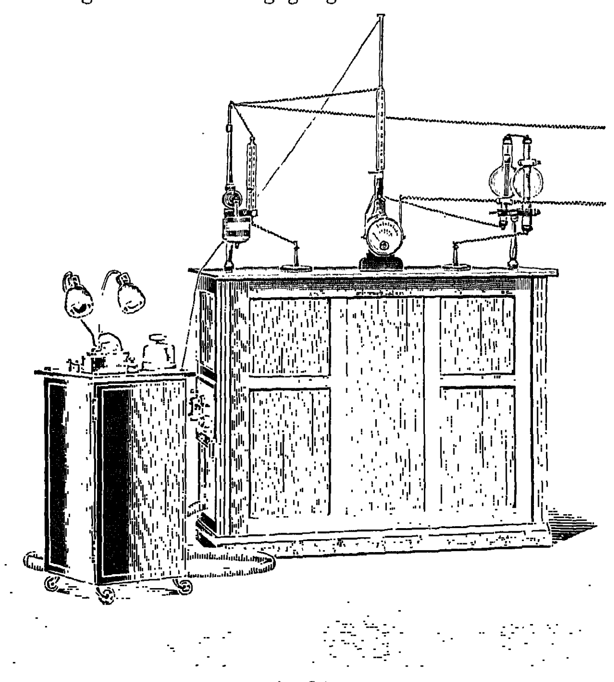


Fig. 34.
Universalinduktor nach ROSENTHAL.

2. Unterbrecherlose Hochspannungsapparate. Transformatoren.

Da die unterbrecherlosen Transformatoren heute und vermutlich auch in der nächsten Zukunft die wichtigste Stromquelle für den Röntgenbetrieb darstellen,

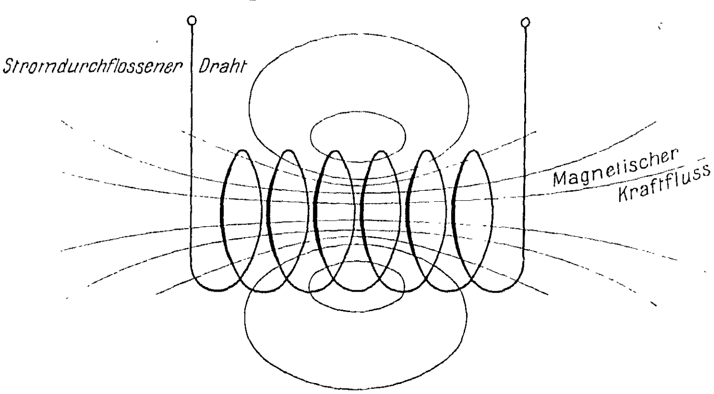


Fig. 35.
Magnetischer Kraftfluß einer stromdurchflossenen Spule.

soll ihr Prinzip und ihre Wirkungsweise hier etwas eingehender dargestellt werden, um so mehr, als es bei chemischen und technischen Röntgenuntersuchungen sehr vorteilhaft ist, wenn man sich auch über die Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit der elektrischen Einrichtung quantitativ Rechenschaft geben kann.

a) Das Prinzip des Transformators und seine technische Verwertung.

Wenn man durch eine Drahtspule einen Gleichstrom fließen läßt, dessen Stromstärke i konstant ist, so entsteht (vgl. Fig. 7) ein konstantes magnetisches Feld; ändert sich i in der Spule, so ändert sich auch die Stärke des Magnetfeldes, d. h. die Zahl der von der Drahtspule umschlossenen Kraftlinien — der sogenannte Kraftfluß Φ. Ein Wechselstrom, dessen Spannungskurve (als Funktion der Zeit) beliebig sei, erzeugt daher ein magnetisches Feld (Fig. 35), dessen Kraftfluß Φ in jedem Augenblick proportional der Amperezahl des Wechselstroms multipliziert mit der Windungszahl — der sogenannten Amperewindungszahl — zu setzen ist [8]. Es entsteht also ein nach Richtung und Intensität periodisch sich veränderndes Feld, das in der Spule eine elektromotorische Kraft e induziert, weil sich bei der Veränderung des Kraftflußes Φ die Zahl der magnetischen Kraftlinien im Inneren der Spule ändert. Die induzierte elektromotorische Kraft ist direkt proportional dieser zeitlichen Änderung $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$.

Fig. 36.
Stromdurchflossene Spule auf einen Eisenring gewickelt.

Fig. 37.
Eisenring mit zwei Spulen; ein Teil der Kraftlinien der Spule S_1 schließt sich durch den Luftraum und kommt daher in S_2 nicht ganz zur Geltung.

Wie man der Fig. 35 entnehmen kann, werden nicht immer alle Windungen w_1 von demselben Kraftfluß umschlungen, so daß die tatsächliche Induktionswirkung hinter der maximalen wesentlich zurückbleibt. Wickelt man aber die Spule auf einen Ring aus Eisen, wie dies in Fig. 36 angedeutet ist, dann nimmt fast der ganze, wesentlich verstärkte Kraftfluß seinen Weg durch den eisernen Ring, so daß auf fast alle w_1-Windungen dieselbe Kraftflußänderung wirkt und wir erhalten für die induzierte elektromotorische Kraft mit guter Annäherung

$$e_1 = -w_1 \frac{d\Phi}{dt}. \tag{8}$$

Mißt man e_1 in Volt und Φ in Gauss mal cm², so lautet die Gleichung

$$e_1 = -w_1 \frac{d\Phi}{dt} 10^{-8}. \tag{8a}$$

Diese Kraft wirkt dem primär angelegten Wechselstrom entgegen und ist die Ursache des „induktiven“ Widerstandes der Primärspule. Legen wir nun

um den Ring eine zweite — die sekundäre — Wicklung S_2 (Fig. 37), deren Windungszahl w_2 ist, so wird fast der gesamte Kraftfluß auch alle sekundären Windungen durchsetzen und die in der Sekundärspule induzierte elektromotorische Kraft wird annähernd

$$e_2 = -w_2 \frac{d\Phi}{dt} = e_1 \frac{w_2}{w_1} . \qquad (9)$$

Es verhalten sich also die von demselben Kraftfluß in den beiden Wickelungen induzierten elektromotorischen Kräfte wie die Windungszahlen, es ist

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{w_1}{w_2} = \varrho . \qquad (10)$$

ϱ nennt man das Übersetzungsverhältnis dieser Anordnung. Die Gl. (10) gilt nur angenähert. Denn ein Teil des Kraftflusses der Primärwindungen schließt sich — wie in Fig. 37 dargestellt — durch den Luftraum und umschlingt daher nur einen Teil der Sekundärwindungen, so daß

$$e_2 < \frac{w_2}{w_1} e_1$$

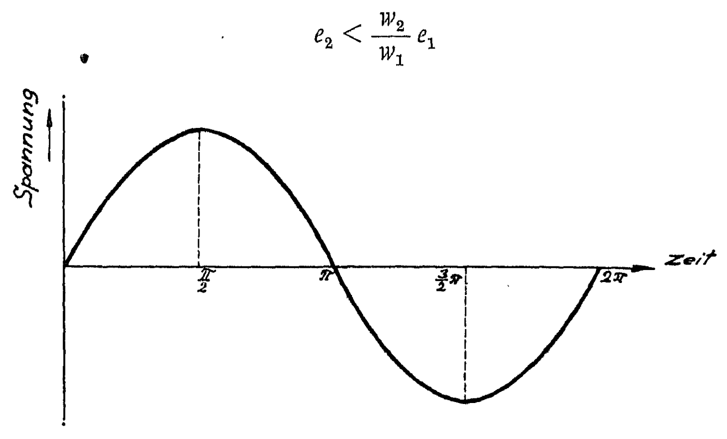


Fig. 38.
Zeitlicher Verlauf der Spannung bei einem einphasigen Wechselstrom.

zu setzen ist. Den Kraftfluß, welcher auf diese Weise für die Induktion in der Sekundärspule verloren geht, nennt man den Streufluß, während der in beiden Spulen wirksame Kraftfluß Hauptkraftfluß genannt wird.

Schließt man die Sekundärspule durch einen äußeren Widerstand, so fließt in diesem ein Strom und es findet eine Umsetzung der primär zugeführten Energie in die sekundär entnommene Energie statt. Ein derartiger Energieumsetzer wird Transformator genannt; er dient zur Umsetzung von Wechselstrom einer gegebenen Spannung in Wechselstrom derselben Periodenzahl, aber anderer Spannung. Der Satz von der Erhaltung der Energie verlangt, daß sich hierbei die Stromstärke im umgekehrten Verhältnis ändere, damit das Produkt mit der Spannung — die Wattzahl — konstant bleibe; ein Transformator kann also auch als Vorrichtung bezeichnet werden, welche bei einem Wechselstrom in dem konstant bleibenden Produkt Volt × Ampere den einen Faktor — die Voltzahl — auf Kosten des anderen Faktors vergrößert.

Für die folgenden Erörterungen nehmen wir der Einfachheit halber an, daß die Spannungskurve des primären Stromes eine einfache Sinuslinie sei und daß er nur aus einer Phase besteht, die Spannung zwischen den Klemmen des Primärstromes ist also in ihrem zeitlichen Verlauf durch die Fig. 38 gegeben; die Zahl der pro Sekunde erfolgenden vollen Sinusschwingungen nennt man die Periodenzahl des Wechselstromes.

Was versteht man unter den Ausdrücken Stromstärke und Spannung eines Wechselstromes? Beide Größen sind nur für einen ganz bestimmten Zeitpunkt definiert und wechseln von einem Augenblick zum anderen; sie sind abwechselnd positiv und negativ, und ein einfacher Mittelwert erstreckt über eine ganze Periodenzahl wäre Null. Ein Wechselstrom erzeugt aber in einem Leiter JOULEsche Wärme, welche dem jeweiligen Quadrat der Stromstärke proportional, also von der Stromrichtung unabhängig ist. Man nennt daher die Wurzel aus dem Zahlenmittel der Quadrate möglichst vieler Stromstärken

$$J_e = \sqrt{\overline{J^2}}$$

die effektive Stromstärke eines Wechselstromes und ebenso die Wurzel aus dem Mittel der Spannungsquadrate

$$V_e = \sqrt{\overline{V^2}}$$

die effektive Spannung.

Legt man eine sinusförmige Wechselspannung an die Primärwicklung des in Fig. 39 abgebildeten Transformators zwischen die Klemmen P_1 und läßt die Klemmen P_2 der Sekundärwickelung offen, so führt nur die Primärwickelung einen Strom, welchen sie dem Netz entnimmt; dieser Strom erzeugt ein magnetisches Wechselfeld im Eisenkern des Transformators und heißt daher Magnetisierungsstrom. Das pulsierende Magnetfeld aber induziert in der Primärspule eine elektromotorische Kraft, die der Klemmenspannung entgegengerichtet ist, so daß nur die Differenz dieser beiden Spannungen einen Strom — den Leerlaufstrom — in der Primärwickelung erzeugt. Dieser Strom, der auch ohne Belastung des Transformators von der Primärspule aufgenommen wird, geht für den Betrieb des Röntgenrohres verloren; er muß möglichst klein sein, wenn der Transformator rationell arbeiten soll. Bei den für Röntgenbetriebe geeigneten Transformatoren, welche bei einer Periodenzahl von 50 und einer Leistung von 5—10 Kilowatt ein Übersetzungsverhältnis von 300–600 haben, soll der Leerlaufstrom nicht größer sein als 0,1—0,5 Ampere.

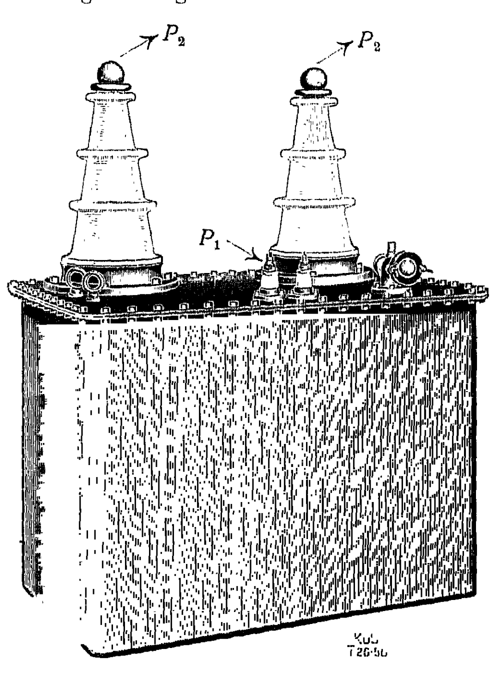


Fig. 39.
Gebräuchlicher Typ eines Hochspannungstransformators von KOCH und STERZEL.

Man hat in der Messung des Leerlaufstromes ein bequemes Mittel, die Intaktheit der sekundären Wickelung zu prüfen. Findet man nämlich beim Anlegen des Transformators mit offenem Sekundärkreis an das Netz, daß der Leerlaufstrom einen abnorm hohen Wert (5—10 Ampere) hat, so gibt es dafür nur zwei Erklärungen. Entweder die primäre Wickelung ist irgendwie durch eine Leitung kurzgeschlossen, welche keinen induktiven Widerstand besitzt, also z. B. an zwei Stellen in Berührung mit dem Eisenkern oder mit dem Gehäuse, oder die Sekundärwickelung ist gar nicht offen, sondern — z. B. durch einen Kurzschluß im Innern — geschlossen, nimmt Strom auf und der Transformator

befindet sich gar nicht im Leerlauf, er ist vielmehr ungewollt belastet: Die Sekundärwickelung ist beschädigt und muß ausgebessert werden.

Um in solchen Fällen die erste Alternative rasch prüfen zu können, ist es sehr zweckmäßig, an jedem Transformator, den man in Betrieb nimmt, zuerst einige einfache Messungen vorzunehmen. Zunächst bestimmt man die Größe des normalen Leerlaufstromes, um sofort zu merken, wann er über den zulässigen Magnetisierungswert hinausgeht; dann mißt man mit Hilfe eines Akkumulators ein für allemal möglichst genau den OHMschen Widerstand der intakten Primärspule. Dieser Wert läßt dann in Zukunft sehr rasch erkennen, ob an der Primärspule etwas geschehen ist. Bleibt der OHMsche Widerstand der Primärspule ungeändert und hat der Leerlaufstrom des Transformators trotzdem abnorm hohe Werte, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein eines Fehlers in der Sekundärwickelung schließen. Solche Fehler kommen unter Umständen dadurch zustande, daß bei zu starker sekundärer Stromentnahme die Isolationsfähigkeit der Füllmasse durch die JOULEsche Erwärmung herabgesetzt wird, so daß eine leitende Verbindung zwischen einer Reihe von Sekundärwickelungen entsteht. Beim Anlegen der Primärspannung fließt dann in diesen Sekundärwindungen ein Induktionsstrom und der Transformator kann überhaupt nicht in den Leerlaufzustand gebracht werden.

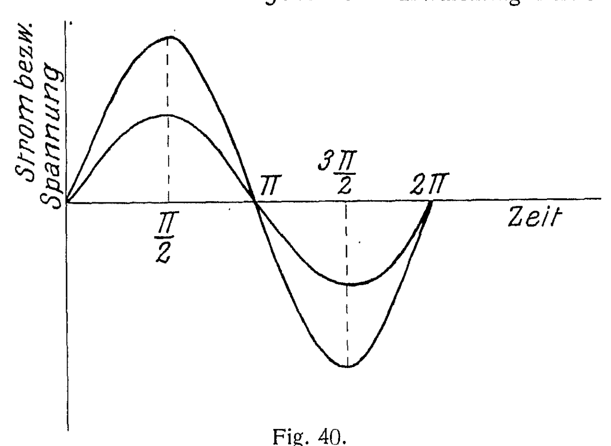


Fig. 40.
Die steilere Sinuslinie stellt e_0, die flachere i_0 dar; das Verhältnis der Ordinaten an jedem Punkt ist gleich dem OHMschen Widerstand des Drahtes. Die beiden Sinuslinien sind gleichphasig.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Formeln, welche den Leerlaufstrom aus den Konstruktionsgrößen des Transformators zu berechnen gestatten, kurz abzuleiten und zusammenzustellen.

Wenn die elektromotorische Kraft an den Enden eines geradlinigen Drahtes mit dem OHMschen Widerstand w sinusförmig variiert, also durch die Gleichung

$$e = e_0 \sin \omega t \tag{11}$$

e = elektromotorische Kraft zur Zeit t,

e_0 = elektromotorische Kraft zur Zeit $t = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2} \ldots,$

$\frac{\omega}{2\pi}$ = Periodenzahl pro Sekunde oder Frequenz,

gegeben ist, dann fließt in dem Leiter ein Strom, dessen Stärke durch das OHMsche Gesetz bestimmt wird

$$i = \frac{e_0}{w} \sin \omega t = i_0 \sin \omega t. \tag{12}$$

Dieser Strom ist ebenfalls sinusförmig und ist dann am größten, wenn die elektromotorische Kraft am größten ist; die beiden Sinuslinien, welche den Gleichungen (11) und (12) entsprechen, haben denselben Nullpunkt und unterscheiden sich nur durch die Höhe ihrer Maxima und ihrer Ordinaten zu korrespondierenden Zeiten. In Fig. 40 sind sie in demselben Koordinatensystem nebeneinander dargestellt; man nennt derartige Sinuslinien, deren Perioden und

Phasen miteinander übereinstimmen, gleichperiodisch und gleichphasig; es kommt dies in den Formeln dadurch zum Ausdruck, daß die Argumente der trigonometrischen Funktionen in (11) und (12) übereinstimmen.

Wir lassen nun diesen Strom eine Spule durchfließen, deren OHMschen Widerstand wir uns zunächst sehr klein vorstellen wollen. Die Selbstinduktion L der Spule hat eine elektromotorische Kraft e' zur Folge, welche dem erregenden Strom entgegengerichtet ist (also $-e'$) und in jedem Moment durch die zeitliche Änderung der Stromstärke gegeben ist

$$e' = -L \frac{di}{dt} \,. \tag{13}$$

Der Proportionalitätsfaktor ist die Selbstinduktion L. Aus (12) setzen wir $i = i_0 \sin \omega t$ ein und erhalten für die durch den Strom i in der Spule induzierte elektromotorische Kraft

$$\left.\begin{aligned} e' &= -L\, i_0\, \omega \cos \omega t \\ &= -L\, i_0\, \omega \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \,. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

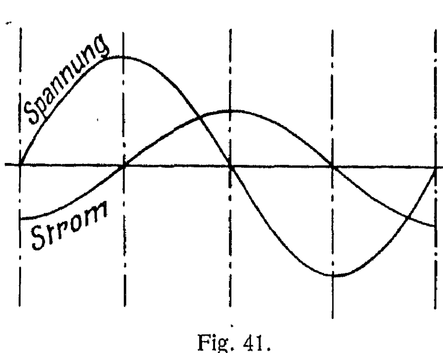


Fig. 41.

Auch diese elektromotorische Kraft läßt sich durch eine Sinuslinie wiedergeben, deren Amplitude $L\, i_0\, \omega$ ist, deren Phase aber nicht mit der des erregenden Stromes übereinstimmt, sondern um $\frac{\pi}{2}$ nachhinkt. Dies liegt daran, daß die induzierte elektromotorische Kraft immer dann ein Maximum hat, wenn die zeitliche Änderung $\frac{di}{dt}$ am größten ist, d. h. wenn $i = 0$ ist (vgl. z. B. Fig. 40 bei π). In der Fig. 41 ist dies dargestellt. Wenn also in der betrachteten Spule der Strom i fließen soll, muß an ihren Enden die elektromotorische Kraft e' aufrechterhalten werden

$$e' = e'_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \,.$$

Der Maximalwert des Stromes ist hierbei

$$i_0' = \frac{e'_0}{w} = \frac{e_0}{L\omega} \,,$$

also kleiner als i_0, d. h. die Spule bietet dem durchgehenden Strome einen Widerstand. Im Gegensatz zum OHMschen Widerstand nennt man diesen auf der Selbstinduktion beruhenden Widerstand die Induktanz.

Wenn wir nun in einer Spule, deren OHMschen Widerstand w wir nicht mehr vernachlässigen können und deren Selbstinduktion L ist, einen Strom i aufrechterhalten wollen, dann muß die angelegte elektromotorische Kraft zwei Widerstände überwinden:

1. den OHMschen Widerstand w,
2. den induktiven Widerstand ωL;

wir können sie uns also aus zwei Teilen zusammengesetzt denken:

$e_1 = e_0\, w \sin \omega t$ überwindet den OHMschen Widerstand,

$e_2 = e_0\, L\, \omega \cos \omega t$ überwindet die Induktanz.

Die gesamte elektromotorische Kraft ist also

$$e = e_0 (w \sin \omega t + L \omega \cos \omega t) . \qquad (15)$$

Durch Anwendung trigonometrischer Additionstheoreme läßt sich dieser Ausdruck umformen in

$$e = e_0 \sqrt{w^2 + \omega^2 L^2} \sin (\omega t + \varphi) , \qquad (16)$$

wobei

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\omega L}{w}$$

ist. Der Maximalwert des Stromes ist

$$i_0 = \frac{e_0}{\sqrt{w^2 + \omega^2 L^2}} ,$$

so daß der Wurzelausdruck im Nenner dieser Gleichung als Gesamtwiderstand der Spule angesehen werden kann. Dieser Gesamtwiderstand setzt sich durch geometrische Addition (Pythagoräischer Lehrsatz) aus dem OHMschen Widerstand und der Induktanz zusammen; man nennt ihn die Impedanz der Spule. Man sieht ferner aus (16), daß die elektromotorische Kraft e und der von ihr hervorgerufene Strom i nicht gleichphasig sind, sondern eine Phasenverschiebung φ gegeneinander haben.

Wir sind nun mit Hilfe von (16) in der Lage, den Leerlaufstrom eines Transformators zu berechnen. Ist L die Selbstinduktion, w der OHMsche Widerstand des Transformators und arbeiten wir mit einer Frequenz ω (im normalen Falle meist 50 Perioden pro Sekunde), dann wird durch die Spannung $e = e_0 \sin \omega t$ ein Leerlaufstrom

$$i = \frac{e_0}{\sqrt{w^2 + \omega^2 L^2}} \sin (\omega t - \varphi) \qquad (17)$$

erzeugt; dieser ist deswegen im Normalfall klein, weil die Wurzel im Nenner infolge der sehr großen Selbstinduktion von Transformatorspulen einen beträchtlichen Wert besitzt. In der Phase bleibt der Leerlaufstrom um φ hinter der erregenden elektromotorischen Kraft zurück: Der Transformator besitzt eine gewisse „Trägheit".

Wenn der Widerstand w der Primärspule sehr klein ist, geht $\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\omega L}{w}$ gegen $\frac{\pi}{2}$ und wir kommen auf den eingangs besprochenen Fall zurück. Die angelegte Spannung induziert in diesem Falle einen Kraftfluß, welcher um 90^0 in der Phase hinter ihr zurückbleibt (Fig. 41); dieser wieder erzeugt eine Gegenspannung, welche ihrerseits hinter ihm um 90^0 zurückbleibt, also gegen die angelegte Spannung eine Phasenverschiebung von 180^0 aufweist. Zwei um 180^0 verschobene Sinuslinien heben sich aber in jedem Moment auf; ein Transformator, dessen OHMscher Widerstand sehr klein ist, nimmt also im Leerlaufbetrieb keine nennenswerte Energie auf: Der Strom in der Primärspule ist ein wattloser. Die endliche Größe des Leerlaufstromes in der Praxis ist durch den niemals ganz verschwindenden OHMschen Widerstand und durch das Auftreten von Wirbelströmen und Hysteresiserscheinungen im Eisenkern bedingt.

Der von der Primärspule umschlossene Fluß wirkt auch auf die Sekundärspule induzierend und erregt in ihr eine gegen ihn selbst um 90^0 verschobene elektromotorische Kraft E, welche also gegen die angelegte elektromotorische Kraft e um 180^0 in der Phase nach rückwärts verschoben ist. Die Sekundärspannung ist stets um 180^0 gegen die Primärspannung verschoben.

Die Fig. 42 zeigt die Spannungskurven der Primär- und Sekundärwickelung eines Transformators, dessen Übersetzungsverhältnis mit 1 : 3 angenommen ist.

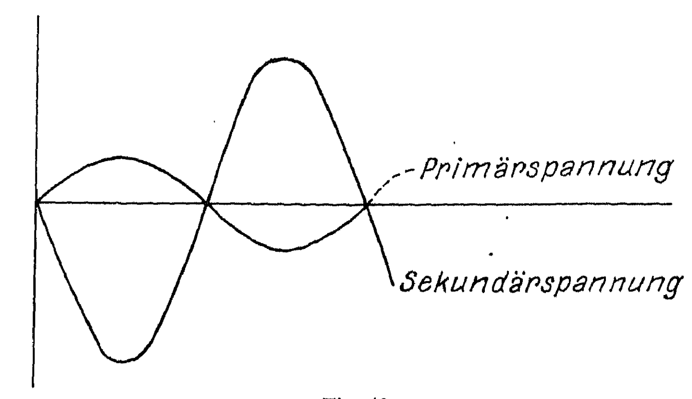


Fig. 42.
Die Sekundärspannung ist gegen die Primärspannung um 180° verschoben.

Nun wollen wir die Pole P_2 der Sekundärspule über einen OHMschen Widerstand W kurzschließen: Die sekundäre elektromotorische Kraft E erzeugt nun ihrerseits in dem induktionsfreien Widerstand W einen Sekundärstrom

$$J = \frac{E}{W} = \frac{E_0}{W} \sin(\omega t - \pi),$$

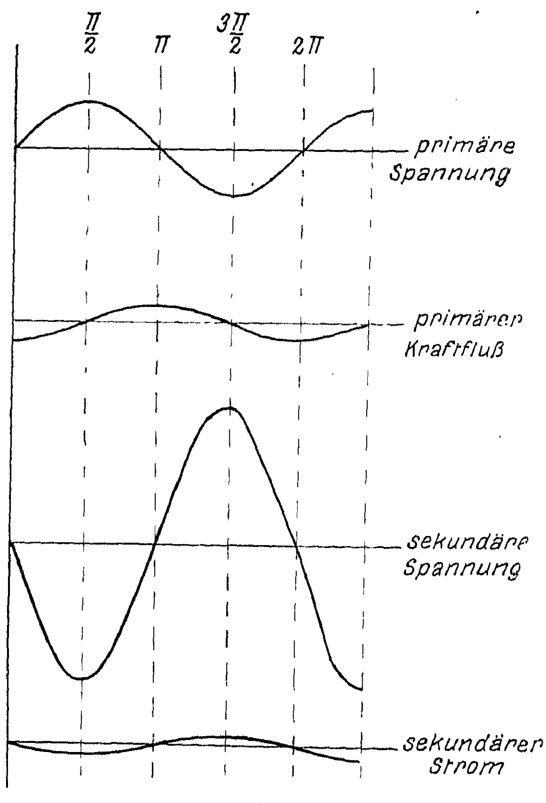


Fig. 43.

welcher in der Phase ebenfalls um 180° hinter der primär angelegten Spannung e nacheilt (Fig. 43). Dieser Sekundärstrom wirkt seinerseits rückinduzierend auf die Primärspule und erzeugt einen Kraftfluß, welcher nunmehr gegen die primär angelegte elektromotorische Kraft um 270° verschoben ist; dieser Kraftfluß wiederum hat in der Primärspule eine elektromotorische Kraft zur Folge, welche wiederum um 90° zurückbleibt, also im ganzen der primär angelegten Spannung um 360° nacheilt.

Die vom sekundären Belastungsstrom in der Primärspule rückwärts induzierte tertiäre elektromotorische Kraft ist also mit der Primärspannung in Phase, verstärkt sie und hat zur Folge, daß jetzt in der Primärspule ein Strom fließt; er ist ein Wattstrom, welcher Energie verbraucht. Dieser

Arbeitsstrom wächst mit dem Sekundärstrom also in dem Maße, in welchem dem System elektrische Energie im Sekundärkreis entzogen wird.

In der Elektrotechnik ist es üblich, an Stelle der hier wiedergegebenen Rechnung eine Konstruktion anzuwenden, welche sich darauf gründet, daß man die Amplitude und Phase einer sinusförmig veränderlichen elektromotorischen Kraft durch Größe und Richtung eines Vektors kennzeichnen kann. In Fig. 44 stellt der Vektor OA die primäre Klemmenspannung dar, d. h. seine Länge ist der Amplitude e_0 proportional, seine Richtung schließt mit der Abszissenachse den Winkel 0^0 ein. Der Vektor des in dem Eisenkern der Primärspule induzierten Flusses ist OB; seine Amplitude ist gemäß (8) kleiner als die der Primärspannung; die Phase bleibt um 90^0 gegen die der primären elektromotorischen Kraft zurück. OB schließt also mit OA einen Winkel von 90^0 ein. Der Sekundärstrom, welchen wir dem Transformator entnehmen, sei durch den Vektor OS dargestellt. Dieser müßte im idealen Transformator $w = O$ mit der Primärspannung 180^0 einschließen, im realen Falle ist der Winkel etwas kleiner. Gefragt sei nach Amplitude und Phase des Primärstromes, welcher durch den Sekundärstrom induziert wird. Man erhält sie durch folgende Überlegung: Wenn eine gegebene Primärspannung an den Transformator gelegt wird, so gehört zu dieser stets ein ganz bestimmter primärer Kraftfluß OB. Entnimmt man nun der Sekundärwicklung einen Strom OS, so muß in der Primärspule ein derartiger Strom OX induziert werden, daß

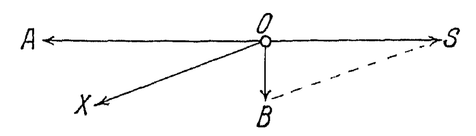


Fig. 44.

OA = Primäre Klemmenspannung; diese hat einen bestimmten Fluß OB zur Folge. Entnimmt man dem Sekundärkreis einen Strom OS, so muß im Primärkreis ein Strom OX so zu fließen beginnen, daß die beiden Ströme in Summe den von der angelegten Spannung geforderten Kraftfluß OB ergeben. Man kann auf diese Weise leicht die zu einer bestimmten sekundären Belastung gehörige primäre Stromaufnahme finden.

$$OS + OX = OB,$$

daß also der der angelegten Spannung entsprechende Kraftfluß herauskommt. Man hat also in Fig. 44 nur die geometrische Differenz zwischen OS und OB zu bilden, um den bei der Belastung OS entstehenden Primärstrom OX zu erhalten.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie man bei Kenntnis der wichtigsten Konstruktionszahlen eines Transformators in jedem Betriebszustand die Leistung des Apparates rechnerisch verfolgen kann. Es lohnt sich sehr, dies bei jeder neuen Verwendungsart eines Transformators einige Male durchzuführen; man wird dann über die Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit seiner Anlage viel eingehender orientiert sein und ist in der Lage, etwaige Fehler sofort zu bemerken und auch gleich auf ihre Ursache beurteilen zu können.

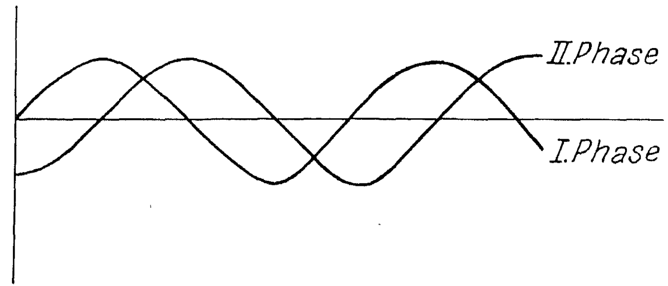


Fig. 45.
Spannungskurven eines Zweiphasenstromes.

b) Mehrphasenströme.

Sehr häufig stehen dem Experimentator in den städtischen Netzen nicht einphasige, sondern mehrphasige Wechselströme zur Verfügung. Diese werden dadurch erhalten, daß man auf den Anker eines Generators nicht nur eine Wickelung legt, sondern zu ihr noch eine zweite, völlig getrennte, welche gegen die erste um einen bestimmten Winkel, etwa um 90°, verschoben ist. Steht der Anker so, daß in der einen Wickelung W_1 die maximale elektromotorische Kraft erzeugt

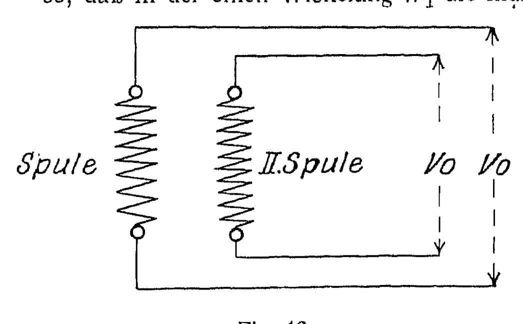


Fig. 46.
Vierleiternetz eines Zweiphasenstromes.

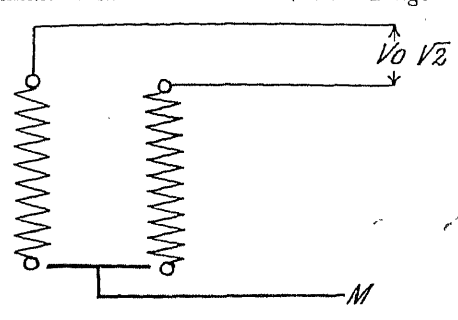


Fig. 47.
Dreileiternetz eines Zweiphasenstromes.

wird, dann ist die in der anderen Wickelung W_2 erzeugte gerade Null; die Sinuslinien, welche die elektromotorischen Kräfte als Funktionen der Zeit darstellen, sind also ebenso in der Phase gegeneinander verschoben, wie die beiden Wickelungen am Anker selbst, was in der Fig. 45 dargestellt ist.

Einen derartigen, aus zwei gegeneinander um 90° verschobenen Phasen bestehenden Strom nennt man einen Zweiphasenstrom. Um ihn fortzuleiten, bedarf es, da die beiden Ankerwickelungen voneinander ganz unabhängig sind, vierer Leitungen (Fig. 46); die Spannung zwischen je zwei zusammengehörigen Leitern schwankt nach der Gleichung

$$e = e_0 \sin \omega t \qquad (18)$$

und erreicht in den Zeiten $T = 2\pi n$ den Maximalwert e_0. In der Technik bevorzugt man jedoch meist eine andere Art der Stromabfuhr; man verbindet die beiden Ankerwickelungen einseitig und erhält dann nach Fig. 47 ein Dreileitersystem. Die Spannung zwischen dem Mittelleiter M und den Randleitern ist wiederum durch die Gleichung (18) gegeben, die Spannung zwischen den beiden Randleitern aber durch die Beziehung

$$\left.\begin{aligned} e' &= e_0 \sin \omega t \\ &+ e_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned}\right\} (19)$$

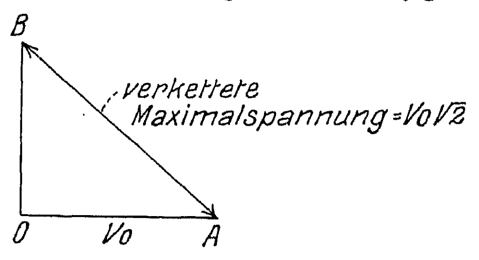


Fig. 48.
OA stelle nach Größe und Richtung $e_0 = v_0$ für die eine Phase dar, dann ist OB — gleichgroß und senkrecht darauf — die Amplitude der um 90° verschobenen Phase. Die Summe beider ist AB; also beträgt die Amplitude der verketteten Spannung $e_0 \sqrt{2}$.

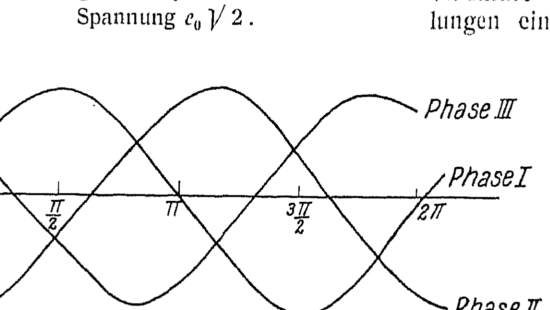


Fig. 49.
Dreiphasenstrom.

Wir haben ja hier zu bedenken, daß die elektromotorischen Kräfte in den beiden Randleitern eine Phasenverschiebung haben. Die Konstruktion der Gleichung (19) nach der Methode der rotierenden Vektordiagramme zeigt Fig. 48; die maximale Spannung e'_0 beträgt $e_0 \sqrt{2}$; man nennt sie die verkettete Spannung.

Die größte Verbreitung der mehrphasigen Ströme haben aber die Dreiphasenströme gefunden, was mit ihrer Verwendungsmöglichkeit für einfach gebaute Motoren zusammenhängt. Der Anker der Dynamomaschine trägt hier drei getrennte Wickelungen, deren räumlicher Abstand 120° ist und welche die gleiche Windungszahl besitzen. Die Maxima der entstehenden sinusförmigen Spannungskurven sind daher gleich groß, aber in der Phase um 120° gegeneinander verschoben, wie dies in der Fig. 49 zum Ausdruck gebracht ist.

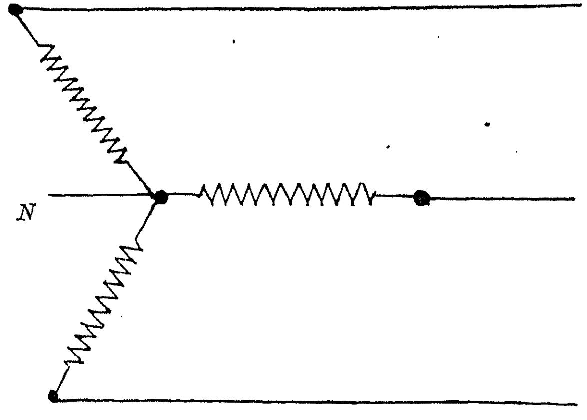


Fig. 50.
Sternschaltung; N = Nulleiter.

Zur Fortleitung des Stromes würde man hier zunächst sechs Leitungen gebrauchen, wenn man jede Wickelung als völlig isoliert behandelt und es fließen dann in den drei Leitungssystemen drei gegeneinander in der Phase um 120° verschobene Ströme. Auch hier kann man — wie bei der Zweiphasenmaschine — die einen Enden der drei Leitungen vereinigen und die anderen Enden getrennt ableiten. Man bekommt dabei das in Fig. 51 wiedergegebene Schaltungsschema, welches ein Vierleiternetz darstellt. Man nennt diese Art der Verkettung wegen der Sternform in Fig. 50 die Sternschaltung.

Welches sind die Spannungen zwischen den einzelnen Leitern? Zwischen jedem der drei Außenleiter und dem verketteten Mittelleiter N liegt eine elektromotorische Kraft, welche durch Formel (18) wiedergegeben wird

$$e = e_0 \sin \omega t ; \qquad (18)$$

das Maximum der Spannung ist also e_0. Zwischen je zwei Außenleitern ist die elektromotorische Kraft durch

$$e' = e_0 \left(\sin \omega t + \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{3} \right) \right) \qquad (20)$$

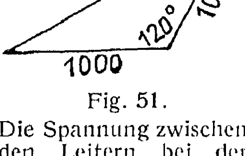


Fig. 51.
Die Spannung zwischen den Leitern bei der Sternschaltung ist $e_0 \sqrt{3}$; hat jede Phase für sich 1000 Volt, so ist die verkettete Spannung 1732 Volt.

gegeben. Die geometrische Konstruktion ergibt hier für das Maximum der zwischen zwei Außenleitern auftretenden elektromotorischen Kraft $e'_0 = e_0 \sqrt{3}$ (Fig. 51).

Man kann die sechs Klemmen einer dreiphasigen Dynamomaschine aber auch noch in anderer Weise verketten, nämlich so, wie es die Fig. 52 darstellt. Hier sind je zwei Enden aufeinanderfolgender Wickelungen miteinander verbunden, so daß im ganzen drei Leitungen im Netz nötig sind. Diese Art der Verkettung nennt man die Dreiecksschaltung; die elektromotorische Kraft zwischen je zweien der drei Leiter ist durch (18) bestimmt, da ja zwischen je zwei Leitern nur eine der drei Phasen liegt. Durch verschiedene Schaltungen

eines Dreiphasenstromgenerators ist man also in der Lage, verschiedene maximale Spannungen zu erhalten, welche sich wie $1 : \sqrt{3}$ verhalten. Es gibt auch mehrphasige Dynamomaschinen, doch sind diese in städtischen Netzen nicht üblich, kommen also als Primärspannungsquellen wohl kaum für Röntgenbetriebe in Betracht.

Zur Erzeugung von Hochspannung aus mehrphasigen Stromnetzen kann man, das geht aus dem Gesagten unmittelbar hervor, Einphasentransformatoren der oben beschriebenen Art ohne weiteres verwenden, wenn man sie richtig schaltet. Man hat im Falle des Dreiphasennetzes mit Dreieckschaltung die Primärklemmen des Transformators an zwei beliebige der drei Klemmen des Dreileiternetzes zu schalten und betreibt dann mit der einen Phase des Drehstromes. Im Falle der Sternschaltung hängt es von der vorgeschriebenen maximalen Primärspannung des vorhandenen Transformators ab, wie man zu schalten hat.

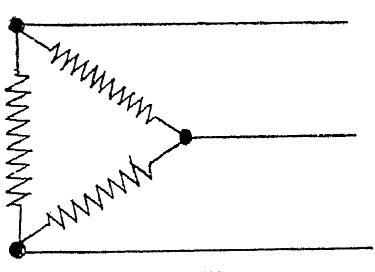


Fig. 52.
Dreieckschaltung.

Nehmen wir an, es stünde ein Transformator von 220 Volt maximal auf 120000 Volt maximal zur Verfügung, dessen Isolierung nur bis zu dieser Spannung geprüft ist und das stromliefernde Netz sei ein sterngeschaltetes Drehstromnetz, welches eine unverkettete Maximalspannung von 220 Volt liefert. Dann muß man den Transformator zwischen den Mittelleiter und einen beliebigen der drei Außenleiter legen, denn zwischen diesen beträgt die Maximalspannung gerade 220 Volt. Würde man die Primärklemmen des Transformators an zwei der Außenleiter legen, so wäre die maximale Spannung im Primärkreis $220 \cdot \sqrt{3} = 385$ Volt und die maximale Sekundärspannung $120000 \sqrt{3} = 208000$ Volt; die letztere würde also die zulässige weit übersteigen und die Isolation würde durchschlagen werden. Man orientiere sich daher stets genau über diejenige Maximalspannung, auf welche der Transformator gemäß Prüfungsprotokoll geprüft wurde und berücksichtige dies bei der Schaltung.

Wenn man andererseits denselben Transformator wie oben besitzt und das sterngeschaltete Drehstromnetz eine unverkettete Spannung von 110 Volt maximal hat, dann kann man in zwei Arten schalten. Einmal unverkettet, also zwischen zwei beliebigen Außenleitern, dann ist die sekundäre Maximalspannung 60000 Volt, und einmal verkettet, zwischen Außenleiter und Mittelleiter, dann ist sie 104000 Volt; das sind beides Spannungen, gegen welche der Transformator genügend isoliert ist.

Es sei an dieser Stelle eine Bemerkung über die übliche Bezeichnung der Netzspannungen eingeschaltet. Die Angabe Wechselstrom von 220 Volt bedeutet einen einphasigen, sinusförmigen Wechselstrom, dessen effektive Spannung 220 Volt beträgt, wobei die Effektivspannung durch

$$V_e = \sqrt{\overline{V^2}}$$

gegeben ist. Bei sinusförmiger Spannungskurve erhält man nach Durchführung der numerischen Rechnung

$$V_m = V_e \, 1{,}4 \, ,$$

wobei V_m die Maximalspannung darstellt; ein Wechselstrom von 220 Volt besitzt also eine Maximalspannung von etwa 310 Volt; diese Maximalspannungen sind es, welche bei der Beurteilung der Belastbarkeit in bezug auf Spannung eingesetzt werden müssen, denn die Sekundärspannung steigt — wenn auch nur während kurzer Zeiten — auf die diesen Werten entsprechenden Hochspannungen an;

ein Transformator, dessen Sekundärwickelung 120000 Volt effektiv liefert, muß also auf etwa 170000 Volt isoliert sein.

Neben den bisher besprochenen Einphasentransformatoren werden in der Technik hauptsächlich noch Dreiphasenstromtransformatoren benutzt. Die Fig. 53 zeigt zwei Drehstromtransformatoren primärseitig in Stern und in Dreieckschaltung. Jede Phase des niedrig gespannten Wechselstromes arbeitet auf eine Primärwickelung und wird auf eine Sekundärwickelung transformiert; dabei kann man bei festgehaltener Sekundärschaltung primär sowohl die Stern- als auch die Dreieckschaltung wählen; die Figur zeigt zwei Schaltungen, welche sekundär sterngeschaltet sind, während primär das eine Mal die Stern-, das andere Mal die Dreieckschaltung gewählt ist. Das letztere wird man speziell dann bevorzugen, wenn sekundär ein Leiter als Nulleiter (also etwa geerdet) verwendet werden soll. Es gibt auch Drehstromtransformatoren, bei welchen die Eisenkerne

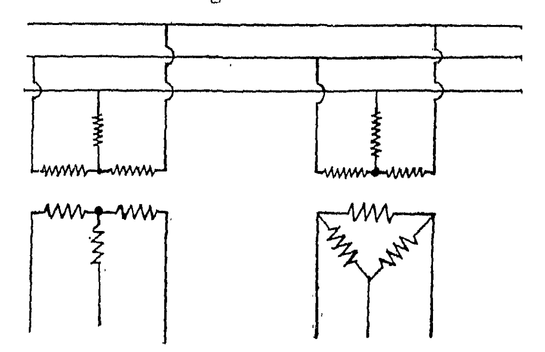


Fig. 53.
Sekundärseitig (oben) beide Male sterngeschaltet; primärseitig (unten) links sterngeschaltet, rechts dreieckgeschaltet.

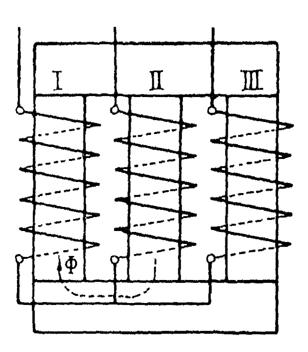


Fig. 54.
Dreiphasentransformator mit gemeinsamem Eisenkern für alle drei Phasen.

der einzelnen Primärwickelungen voneinander nicht völlig getrennt sind, sondern — wie dies die Fig. 54 andeutet — aus drei Schenkeln bestehen, welche oben und unten durch ein gemeinsames Schlußjoch für die Kraftlinien verbunden sind.

Man hat hierbei auf richtige Schaltung zu achten, denn wenn in einem bestimmten Moment der Strom in der einen der drei Spulen eben Null ist, dann fließt in den beiden anderen Spulen ein Strom, da ja die Phasen der elektromotorischen Kräfte gegeneinander um 120° verschoben sind. Man hat nun die Spulen so zu schalten, daß sich die durch diese beiden Ströme entstehenden magnetischen Kraftflüsse Φ verstärken. Sind also z. B. in Fig. 54 die drei primären Spulen gleichförmig von oben nach unten gewickelt, so hat man die drei oberen Klemmen, also die Anfänge der Spulen, an das Netz zu schalten, während die drei unteren Enden zum Sternpunkt vereinigt werden. Der magnetische Kraftfluß bewegt sich nun in verschiedenen Bahnen: Ist der Strom in 3 gerade Null, so geht der Kraftfluß durch 1 und 2; wird der Strom hierauf in 1 maximal, so geht er in voller Stärke durch 1 und verteilt sich zu gleichen Teilen auf 2 und 3. Darauf wird der Strom in 2 Null, worauf der magnetische Kraftfluß durch 1 und 3 fließt usw.

Im Anschluß an diese kurze Übersicht über die gebräuchlichsten Transformatortypen sei noch auf eine Konstruktionseigenschaft der meisten Transformatoren aufmerksam gemacht, welche leicht zu Überbeanspruchungen führen kann, wenn der Transformator einseitig geerdet wird. Das letztere wird aber sehr häufig der Fall sein müssen, da man, besonders beim Arbeiten mit Metallröhren, welche dauernd an der Pumpe liegen, beim Justieren und Zentrieren der Aufnahmen das Rohr anfassen muß.

Die Sekundärwickelung eines Transformators besteht meist, wie schon früher erwähnt, aus scheibenartigen Spulen, welche hintereinander geschaltet sind. In Fig. 55 sei S_0 die mittlere Spule der Sekundärwickelung, zwischen ihren Enden E_0 und E_0' wird eine maximale Spannung auftreten, die durch das Übersetzungsverhältnis $\varrho = \frac{W_0}{P}$ gegeben ist (W_0 = Windungszahl der Spule S_0,

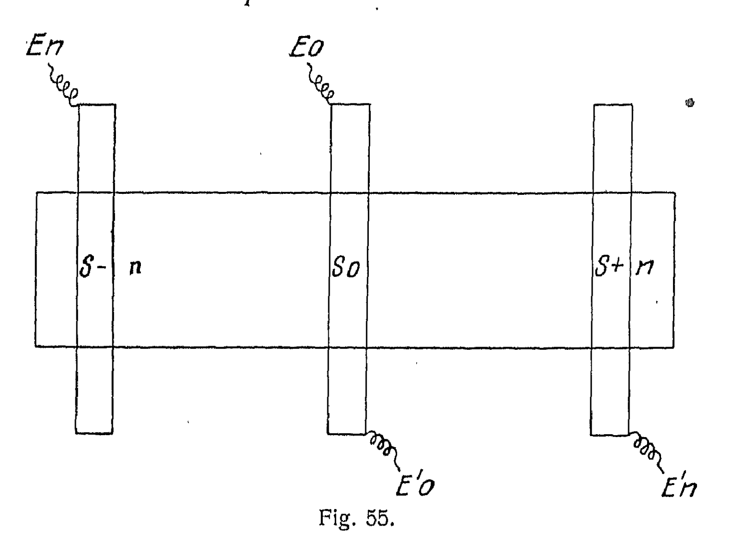


Fig. 55.

P = Windungszahl der Primärspule). Dieses Verhältnis ist nicht sehr groß, da ja S_0 nur eine der vielen Sekundärscheiben ist und die Windungszahl jeder dieser Scheiben nur etwa 4—8mal so groß ist als die der Primärspule; die Spannungsdifferenz zwischen den Enden E_0 bzw. E_0' und der Primärspule bzw. dem geerdeten Gehäuse des Transformators wird also nicht sehr groß sein; man

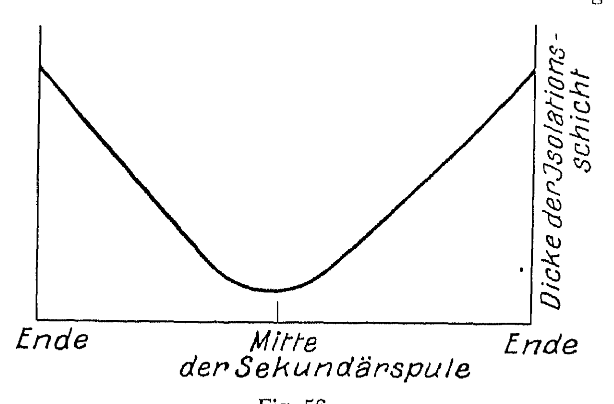


Fig. 56.
Dicke der Isolationsschicht in der Mitte und an den Enden der Sekundärspule.

hält daher, um Material und Platz zu sparen, an dieser Stelle auch die Isolationsschicht zwischen Primär- und Sekundärwickelung bzw. zwischen Sekundärwickelung und Gehäuse entsprechend dünn. Anders liegt es mit der maximalen Spannung, welche an den Stellen E_n und E_n' gegen das Gehäuse oder gegen die Primärwickelung auftritt, wenn S_{+n} die n^{te} Spule rechts und S_{-n} die n^{te} Spule links von der Mitte bedeutet; diese Spannung ist infolge der $2n + 1$ dazwischen liegenden sekundären Scheiben sehr viel größer als bei E_0 und E_0'

und man hat daher an diesen Stellen die Isolation sehr viel stärker zu wählen; die Dicke der isolierenden Schicht wächst also von der Mitte der Wickelung gegen die Enden, wie dies in Fig. 56 zum Ausdruck gebracht ist; in der Mitte ist sie sehr schwach. Läßt man den Transformator so laufen, daß beide Sekundärpole isoliert sind, und ist die Spannungsdifferenz an den Enden der Sekundärwickelung im ganzen V Volt, dann ist im Augenblick maximaler Spannungsdifferenz der eine Pol auf $+\frac{V}{2}$ gegen Erde aufgeladen, während der andere eine Spannung von $-\frac{V}{2}$ Volt besitzt, wie dies in der Fig. 57 dargestellt ist.

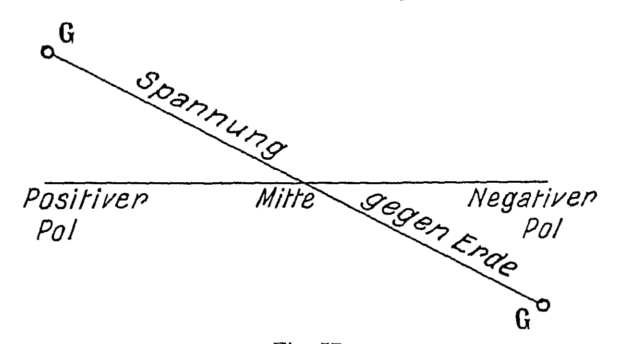


Fig. 57.
Spannungsverteilung im beiderseitig isolierten Transformator.

Die Mitte der Sekundärwickelung besitzt also gegen Erde — d. h. auch gegen Gehäuse und Primärwickelung — eine nur geringe Spannung und die dort angebrachte schwache Isolation wird ausreichen, um das Überschlagen eines Funkens zu verhindern. In diesem Betriebszustand ist also der Transformator seiner Konstruktion entsprechend auf Spannung beansprucht und man kann ungefährdet

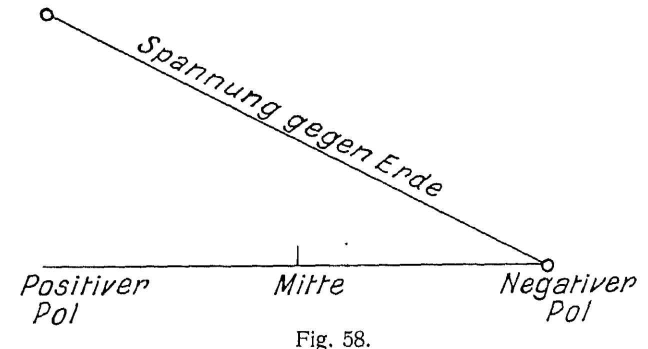


Fig. 58.
Spannungsverteilung bei einseitig geerdetem Transformator.

arbeiten. Erdet man aber den einen Pol der Sekundärwickelung dauernd, dann bleibt die maximale Spannungsdifferenz, welche zwischen den beiden Sekundärpolen entsteht, ungeändert, da sie ja nur von der maximalen Primärspannung und vom Übersetzungsverhältnis abhängt, aber sie verteilt sich jetzt ganz anders auf die einzelnen Teile der Sekundärspule. Die Art dieser Verteilung erhält man, wenn man die Gerade GG in Fig. 57, parallel zu sich selbst um den Betrag $\frac{V}{2}$ längs der Ordinatenachse verschiebt. Man erhält dann ein Spannungsdiagramm im Augenblick maximaler Primärspannung, das in Fig. 58 wiedergegeben ist: Der

eine Pol hat dauernd die Spannung Null gegen Erde, der andere lädt sich abwechselnd auf $+V$ und $-V$ auf.

Die Beanspruchung der Isolation zwischen Primär- und Sekundärspule bzw. zwischen Sekundärspule und Gehäuse ist jetzt eine ganz andere und zwar ist sie so, daß die vorhandenen Isolationsdicken ihr keineswegs entsprechen: Auf der Seite des geerdeten Poles wird die Isolation sehr viel weniger beansprucht, als ihr zukommt, auf der Seite des nicht geerdeten Poles sehr viel mehr. Ein derartig geschalteter Transformator geht nach kurzem Betrieb zugrunde. Wenn man das Röntgenrohr während des Betriebes erden will, dann muß man einen Transformator verwenden, dessen Pole wechselseitig gegen die ganze Spannung geerdet werden können. Die Technik liefert solche Transformatoren auf Wunsch, hat sie aber meist nicht vorrätig, da sowohl für medizinische als auch für technische Zwecke fast immer Transformatoren mit beiderseits isolierten Sekundärpolen verwendet werden. Man kann natürlich einen derartig gebauten Transformator verwenden, wenn man dafür sorgt, daß die Primärspannung nur die halbe normale Primärspannung ist. Wenn man z. B. einen Transformator 220/120000, dessen Pole nicht erdbar sind, mit einem geerdeten Sekundärpol betreiben will, so kann man ihn an eine 110-Volt-Leitung legen und erhält sekundär 60000 Volt gegen Erde. Wenn auch die Mitte des Transformators hierbei überlastet ist, so vertragen doch erfahrungsgemäß gut gebaute Transformatoren eine derartige Beanspruchung mehrere Jahre. Steht kein Wechselstrom von 110 Volt zur Verfügung, so muß man mit Hilfe eines vorgeschalteten Spannungswandlers vom Übersetzungsverhältnis 1 : 2 die vorhandene 220-Volt-Spannung heruntertransformieren.

Vorschalten eines OHMschen Widerstandes im Primärkreis führt hier nicht zum Ziel, da dieser im Leerlauffalle wirkungslos ist und der Transformator bei der geschilderten Überbeanspruchung in bezug auf Spannung auch im Leerlaufzustand in Gefahr schwebt. Nur wenn man in geeigneter Weise durch einen Nebenschluß von hohem Widerstand im Sekundärkreis das Vorkommen des Leerlaufzustandes unmöglich macht, kann man in dieser Weise betreiben.

Es kann nicht Zweck dieser Darstellung sein, eine ausführliche Beschreibung der Wirkungsweise und Konstruktionsdetails der Transformatoren zu geben, sondern es sollten hier lediglich das Prinzip ihres Funktionierens skizziert und einige Hinweise auf die Art ihrer Behandlung gegeben werden; bezüglich weitergehender Auskunft sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen [8]. Für den Chemiker oder Ingenieur, welcher den Transformator als Hochspannungsquelle für Röntgenbetrieb verwendet, wird es wohl stets von großem Vorteil sein, mit dem Konstrukteur des von ihm benutzten Transformators alle hier gestreiften Fragen im Hinblick auf den speziellen Fall erörtert zu haben, sowie im Besitz aller seinen Apparat charakterisierenden Zahlen zu sein.

3. Gleichrichter.

Vergleicht man die in Fig. 42 wiedergegebene Spannungskurve eines Einphasenhochspannungstransformators mit der in Fig. 25 dargestellten Spannungskurve eines Induktoriums mit Unterbrecher, so bemerkt man einen wesentlichen Unterschied. Während beim Induktor nur die positiven Spannungen beträchtliche Werte erreichen und daher allein für die Beschleunigung der Kathodenstrahlen in Frage kommen, besitzt die sekundäre Transformatorspannung Sinusform, d. h. die Kurve liegt symmetrisch in bezug auf die Spannung Null; es kommen ebenso große positive wie negative Werte vor. Während das Induktorium pulsierende Gleichspannung liefert, entnimmt man dem Transformator einen hochgespannten Wechselstrom. Nun sind aber die Vorgänge im Röntgenrohr polar in dem Sinne, daß man nur die eine Elektrode des Rohres als Antikathode ausbildet, daß man also zur

Erzeugung von Röntgenstrahlen diese Antikathode dauernd positiv aufladen muß; würde sie negativ geladen werden, so würde der Strom in der entgegengesetzten Richtung fließen. Dies ist nur bei bestimmter Röhrenkonstruktion möglich, da nur die eingangs erwähnten Ionenröhren den Stromdurchgang in beiden Richtungen gestatten. Glühkathodenröhren verhalten sich dem hochgespannten Wechselstrom gegenüber als Ventile und lassen nur in der einen Richtung Strom hindurch. Von diesem verschiedenen Verhalten der einzelnen Röhrentypen wird später im Kapitel über Röntgenrohre noch ausführlicher die Rede sein, hier sei nur vorläufig zusammengefaßt: Ionenrohre lassen den Strom in beiden Richtungen durch, wechseln also beim Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung dauernd Anode und Kathode. Da diese beiden Elektroden infolge der verschiedenartigen Beanspruchung ganz verschieden konstruiert sein müssen, verträgt das Rohr einen derartigen Wechsel nicht und ist für den Betrieb mit hochgespanntem Wechselstrom nicht verwendbar. Glühkathoden oder Elektronenrohre fungieren zwar als Ventile und können mit Wechselspannung betrieben werden, nutzen aber hierbei immer nur die positive Hälfte der Spannungskurve aus, während der anderen halben Zeit läuft der Transformator leer und das Rohr ist praktisch außer Betrieb, aber mit der vollen Spannung belastet. Es ist daher auf alle Fälle zweckmäßig, die Wechselspannung vor dem Anlegen an das Röntgenrohr gleichzurichten. Hierfür gibt es zwei wesentlich voneinander verschiedene Möglichkeiten; die mechanischen Gleichrichter und die Ventilröhren.

Die mechanischen Gleichrichter und die Ventilröhren.

Zunächst kann man einfach daran denken, den einen Teil der sinusförmigen Spannung zu unterdrücken [9] dadurch, daß man die Wechselspannung periodisch aus- und wieder einschaltet. Das Prinzip eines derartigen periodisch wirkenden Hochspannungsausschalters zeigt die Fig. 59. W ist eine einphasige Wechselstromquelle, an welcher die Primärwicklung P des Transformators angeschlossen ist; S ist die Sekundärwickelung; R ist ein um eine zur Papierebene senkrechte Achse drehbarer Metallstift, der die Hochspannung ein- und ausschaltet. Diese Metallnadel muß so rotieren, daß sie im Falle maximaler negativer Spannung zwischen K_1 und K_2 steht und den Strom schließt, im Falle maximaler positiver Spannung aber die Stellung R_1 einnimmt und daher unterbricht. Die Dimensionen müssen natürlich so gewählt sein, daß kein Überspringen von Funken zwischen K_1 und R_1 vorkommt. Wenn die Spannung von $+e_0$ auf $-e_0$ gesunken ist, was einer Phasenänderung von π entspricht, muß sich die Ausschalternadel um $\frac{\pi}{2}$ gedreht haben, sie muß also genau halb so viele Umdrehungen pro Sekunde machen, als die Wechselspannung Phasenumkehrungen besitzt. Wenn dieses Übereinstimmen nicht genau erfüllt ist, kommen Transformator und Ausschalter in der Phase immer weiter auseinander und die Unterdrückung der negativen Spannungsanteile hört schließlich auf.

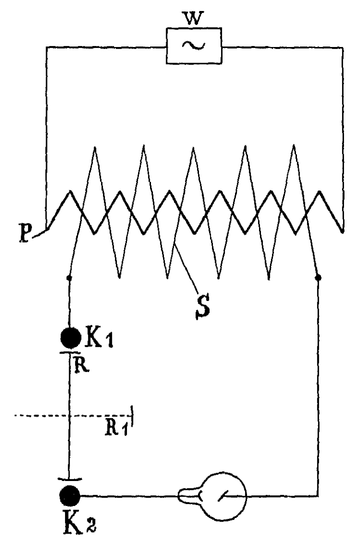


Fig. 59.
Schematische Darstellung eines rotierenden Hochspannungsausschalters.

Um dieses synchrone Laufen des Gleichrichters zu garantieren, kann man ihn entweder direkt auf die Welle der den Wechselstrom liefernden Dynamomaschine setzen oder man kann ihn mit einem Synchronmotor antreiben. Wie diese Motoren konstruiert sind, wird weiter unten dem Prinzip nach noch angedeutet werden. Bei der bisher besprochenen Art der periodischen Hochspannungsausschaltung wird die eine (im Fall der Fig. 59 die positive) Phase des Wechselstromes unterdrückt und man erhält eine Spannung am Röntgenrohr, wie sie in Fig. 60 wiedergegeben ist: Nur die positive Phase leistet Arbeit, während der anderen Zeit läuft der Transformator leer. Die in Fig. 61 dargestellte Schaltung vermeidet diesen Mangel und führt beide Teile der sinusförmigen Wechselspannung dem Röntgenrohr mit der richtigen Polarität zu.

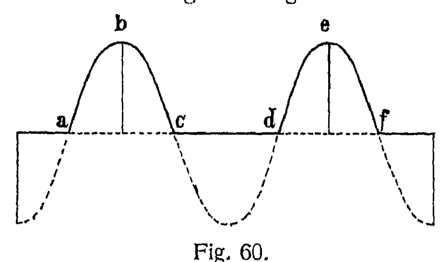


Fig. 60.
Unverzerrte Spannungskurve am Röntgenrohr bei Verwendung eines rotierenden Hochspannungsausschalters.

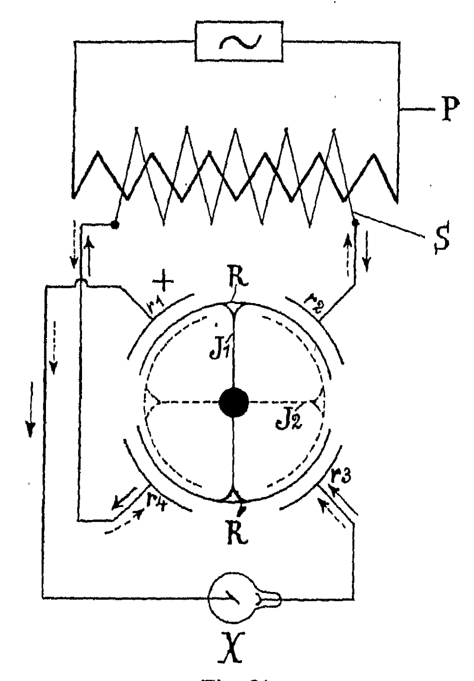


Fig. 61.
Rotierender Gleichrichter (schematische Zeichnung).

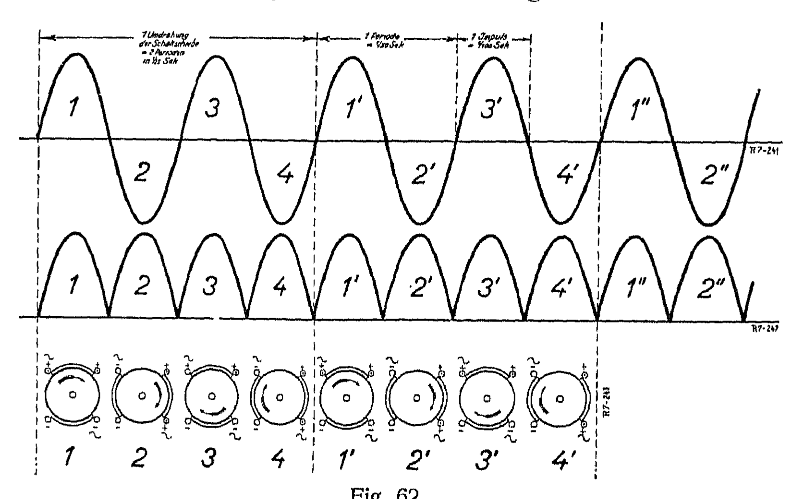


Fig. 62.
Stellungen der Gleichrichterscheibe während des Betriebes nach STERZEL.

Die Gleichrichtung der beiden entgegengesetzt gerichteten Phasen geschieht hier durch zwei Metallsegmente R und R', die sich an einer aus Pertinax gefertigten Scheibe befinden. Bei der Rotation werden durch diese Segmente

die vier feststehenden Stromabnehmer r_1, r_2, r_3, r_4 jeweils so miteinander verbunden, daß die Röntgenröhre X dauernd von Stromstößen gleicher Richtung durchflossen wird. Die ausgezogenen Pfeile bedeuten in der Figur den Verlauf der einen Halbwelle bei der Lage J_1 der Gleichrichterscheibe, die gestrichelten Pfeile denjenigen der anderen Halbwelle bei der Lage J_2. Die einzelnen Schaltstellungen während des Betriebes dieser Anlage zeigt die Fig. 62; aus ihr ist zu ersehen, daß die negativen Halbwellen durch diese Vorrichtung auf die positive Seite umgeklappt werden; es treten also hier doppelt soviel Einzelimpulse pro Sekunde in das Röntgenrohr als beim Betrieb mit dem Hochspannungsausschalter.

In Wirklichkeit sieht allerdings das Bild des gleichgerichteten hochgespannten Wechselstromes nicht so aus; denn es kommen bei der Funktion des Gleichrichters noch Erscheinungen hinzu, welche die sinusförmige Stromkurve stark verzerren. Nehmen wir z. B. an, das positive Maximum der Spannung wäre am Pol P_1 (Fig. 63) eingetreten und die Gleichrichterscheibe befinde sich gerade in der Lage G_1; dann wird der Sekundärstrom mit seiner vollen Stärke nach P_2 fließen. Nach einem Umdrehungswinkel U, welcher der halben Winkellänge des Segmentes P_2 entspricht, ist die Stellung Fig. 64 erreicht; in dieser Lage hört der Kontakt mit P_1 auf und der Strom wird plötzlich unterbrochen, obwohl die

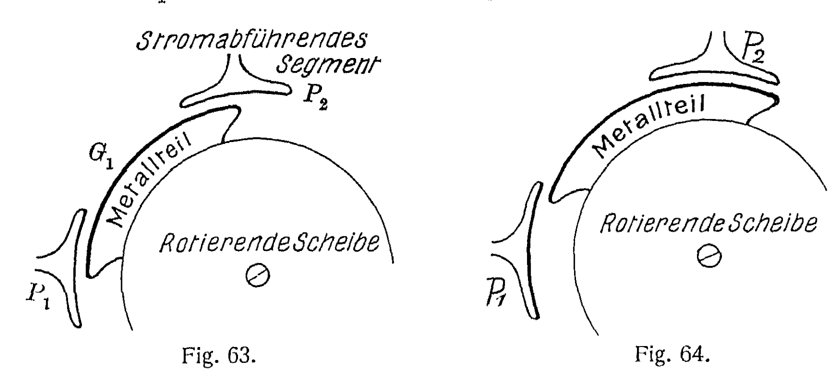


Fig. 63. Fig. 64.

Spannung noch nicht auf Null gesunken ist; denn sie erreicht erst nach einer Umdrehung der Gleichrichterscheibe um den Winkel $\frac{\pi}{4}$ den Wert Null, ist also nach der Umdrehung U auf den Wert

$$4\,V_0 \cdot \frac{U}{\pi} = \frac{V_0 \cdot U^0}{45^0}$$

gesunken, wobei V_0 die maximale Spannung bedeutet und U in der linken Seite der Gleichung im Winkelmaß, in der rechten in Bogengraden zu messen ist. Beim Wiederansteigen der Spannung auf negative Werte erfolgt der Stromschluß von P_1 nach P_4 (in Fig. 61 r_4) wiederum erst dann, wenn die Scheibe in die entsprechende Lage gelangt ist; das Ein- und Ausschalten der beiden Halbwellen geschieht also nicht im spannungsfreien und daher stromlosen Zustand, sondern vorher bzw. nachher. Für die Form der Sekundärspannungskurve hat dies die in Fig. 65 gezeichneten Folgen. Es werden nicht die ganzen sinusförmigen Kurventeile vom Gleichrichter übertragen, sondern vom Maximum wird rechts und links ein Stück abgeschnitten, dessen Länge vom Maß der Abnehmersegmente am Gleichrichter abhängt.

Wendet man auf diese Kurvenformen die früher beim Induktorium gemachten Überlegungen an, so erhält man für eine optimale Erregung charakteristischer Röntgenstrahlung folgende Forderungen an die Dimensionierung der Apparatur. Das Einschalten des Sekundärstromes braucht erst zu erfolgen,

wenn die Spannung gleich der Anregungsspannung der gewünschten Linie geworden ist, denn ein vorheriges Einschalten hat offenbar keinen Einfluß auf die Intensität der charakteristischen Strahlung. Nach dem Einschalten steigt nun die Spannung sinusförmig bis zum Maximalwert an und sinkt in derselben Weise wieder bis zum Moment des Ausschaltens ab. Das ist für die Erregung der charakteristischen Strahlung nicht günstig, denn nach Fig. 25 würde man hierfür ein viel steileres Ansteigen sich wünschen.

Da die Kurvenform der Sekundärspannung durch die Kurvenform der Primärspannung gegeben ist und diese wohl immer sinusförmigen Verlauf hat, läßt sich bei dieser Einrichtung an diesem Mangel nichts ändern. Am besten ist es hierbei, die Maximalspannung etwas höher als die fünffache Anregungsspannung zu wählen, wodurch man einen möglichst steilen Verlauf der Spannungskurve erhält, wenn auch hierbei der Nachteil eintritt, daß man viel harte Bremsstrahlung bekommt. Im Falle der optimalen Erregung der Kupfer-K_α-Linie, deren Anregungsspannung 8700 Volt beträgt, hat sich ergeben, daß man eine sehr gute Ausbeute an charakteristischer Strahlung z. B. dann erhält, wenn die Maximalspannung 90000 Volt beträgt, was einer Effektivspannung von etwa 60000 Volt entspricht. Auf jeden Fall kommt aber auch beim Betrieb mit mechanischen Hochspannungsgleichrichtern nicht die ganze Expositionszeit zur Ausnützung, sondern es sind immer Teile da, während welcher entweder gar kein Strom fließt oder die Spannung niedriger ist als die Anregungsspannung.

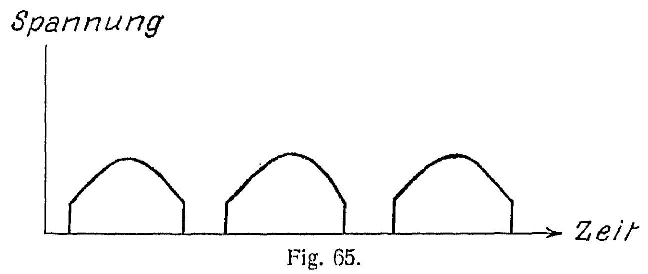


Fig. 65.
Spannungskurve bei rotierendem Gleichrichter (schematisch).

Der Umstand, daß das Ein- und Ausschalten des hochgespannten Stromes nicht im Moment der Stromlosigkeit, sondern unter Belastung erfolgt, hat zur Folge, daß beim Stromschließen infolge der vorhandenen Selbstinduktionen der Strom nicht momentan seinen maximalen Wert erreicht und daß beim Ausschalten Öffnungsfunken entstehen. Diese Öffnungsfunken sind von Hochfrequenzströmen begleitet, welche vom Gleichrichter aus in die Sekundärwickelung des Transformators zurückfließen und unter Umständen beträchtliche Werte annehmen können. Bei Aufstellung einer neuen Anlage kann man sich durch folgenden Versuch leicht von der Größe dieser Ströme ein Bild machen. Man schaltet zwischen den Gleichrichter und den einen Pol der Sekundärwickelung ein Wechselstrommilliamperemeter, schließt dann den gleichgerichteten Sekundärstrom über einen Widerstand und ein Gleichstrommilliamperemeter kurz und vergleicht die Ausschläge der beiden Instrumente. Man wird dabei stets wesentlich mehr Wechselstrom als Gleichstrom messen. Da diese vom Gleichrichter in die Sekundärspulen abfließenden Ströme besonders die letzten Wickelungen sehr belasten, werden diese meist bei der Konstruktion etwas stärker gehalten; man kann auch den Transformator noch zweckmäßig durch Vorlegen von Drosselspulen vor Beschädigung schützen.

Zum Antrieb der mechanischen Gleichrichter verwendet man Synchronmotoren oder synchronisierte Asynchronmotoren. Der Synchronmotor stellt einen umgekehrt funktionierenden Wechselstromgenerator dar. Ebenso wie

nämlich Gleichstrommaschinen als Motoren laufen können, ist dies auch bei Wechselstromgeneratoren der Fall. Neben einer Wechselstromquelle für den feststehenden Ring der Maschine hat man hier noch eine Gleichspannungsquelle für die Erregung der rotierenden Magnetspulen nötig, ohne die der Motor nicht laufen kann. Aber auch nach Einschalten der Erregung kommt der Motor nicht von selbst in Gang. Denn solange sein beweglicher Teil stillsteht, wirken auf ihn während jeder Periode des Wechselstromes zwei genau entgegengesetzt gleiche Drehmomente, welche sich im Mittel aufheben: Der Motor läuft im Gegensatz zum Gleichstrommotor nicht von selbst an; er läuft nur dann von selbst weiter, wenn man ihn vorher auf die notwendige Tourenzahl bringt, nämlich auf diejenige Tourenzahl, welche er haben müßte, um als Generator eine Wechselspannung von derselben Periodenzahl zu erzeugen, die der ihm zugeführte Wechselstrom hat.

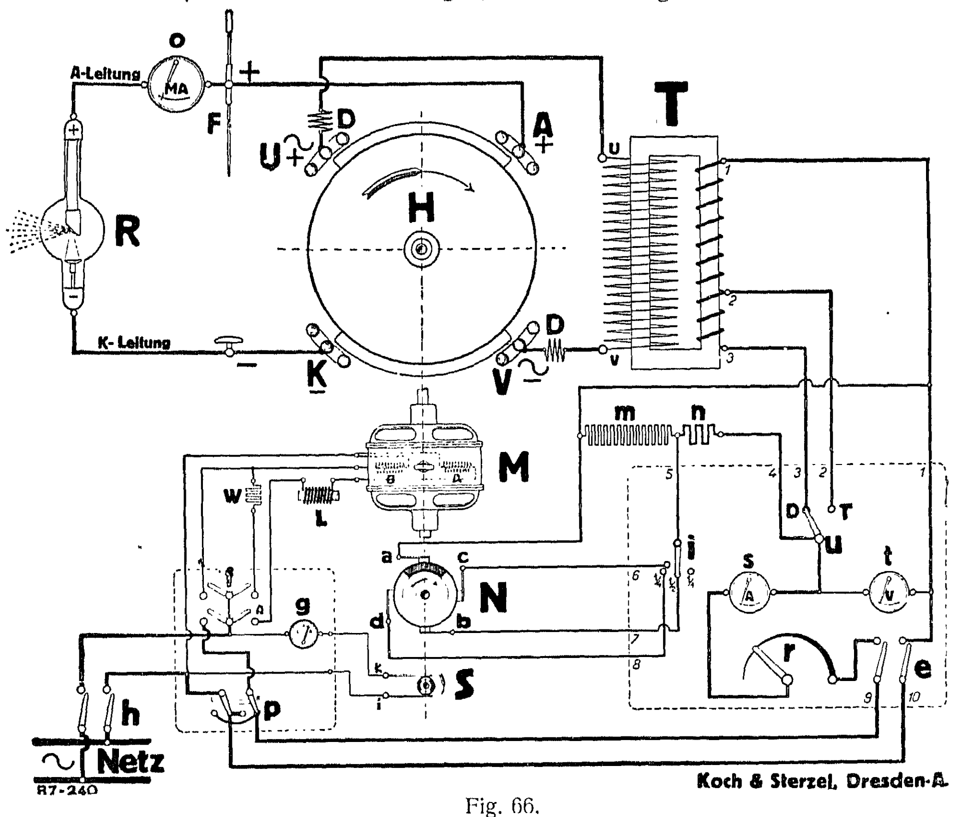


Fig. 66.
Schematische Darstellung einer Transformator-Hochspannungsanlage mit rotierendem Gleichrichter.

Denn nur dann, wenn die Stromumkehr in den Drähten des Ankers genau in demselben Takt erfolgt wie die Umkehrung des die Ankerdrähte schneidenden magnetischen Feldes der relativ hierzu rotierenden Magnetpole, nur dann wirkt die auf den beweglichen Teil der Maschine ausgeübte Kraft stets in demselben Sinne und kann eine dauernde Rotation erzeugen. Wenn man den Motor, nachdem er auf die richtige Tourenzahl gebracht ist, dann an das Wechselstromnetz anschaltet, so bleibt er während seiner weiteren Funktion genau in Phase mit dem erregenden Wechselstrom: Er läuft dauernd synchron. Wird er durch zu starke Belastung aus diesem Synchronismus herausgebracht, so kommt er von selbst nicht mehr wieder hinein und bleibt stehen. Wenn Drehstrom zur Verfügung steht, kann man auch mit synchronisierten Asynchronmotoren arbeiten, welche

aus Drehstrommotoren mit kurzgeschlossenem Anker dadurch hergestellt werden, daß man gewisse Partien des Ankers wegfeilt; bei ihnen ist ein besonderes Anlassen nicht nötig, sie können direkt an das Dreileiternetz angeschlossen werden, laufen von selbst an und kommen sehr rasch auf die synchrone Tourenzahl.

Die Fig. 66 zeigt das Schaltungsschema einer kompletten Anlage mit mechanischem Gleichrichter.

Der Transformator *T* ist ein sogenannter Stufentransformator, welcher zwei Übersetzungsverhältnisse hat. Je nachdem nämlich die Primärspannung an die Klemmen *1* und *2* oder *1* und *3* oder *2* und *3* gelegt wird, kommen verschiedene Primärwindungszahlen zur Geltung, während die sekundäre Wickelungszahl konstant bleibt. Hierdurch erhält man bei jeder Schaltung ein anderes Übersetzungsverhältnis. Durch den Schalter bei *U* können die verschiedenen Stufen nach *D* oder *T* wahlweise eingeschaltet werden. *M* ist der Synchronmotor mit dem Antriebsmechanismus und Synchronisieranlage (*N* und *S*). Der hochgespannte Wechselstrom wird bei *u* und *v* der Sekundärspule entnommen und an die festen Segmente *U* und *V* der Gleichrichteranlage geleitet; hier sind auch die oben erwähnten Drosselspulen bei *D* eingeschaltet, welche das Zurückfließen von Hochfrequenzströmen in den Transformator verhindern sollen. *A* und *K* sind die beiden anderen festen Segmente des Gleichrichters, welche mit Anode bzw. Kathode des Röntgenrohres *R* verbunden sind. Hier ist bei *MA* ein Milliamperemeter eingeschaltet; parallel dem Röntgenrohr ist ferner bei *F* eine Funkenstrecke gelegt, welche das Rohr vor Überlastung in bezug auf Spannung schützen soll.

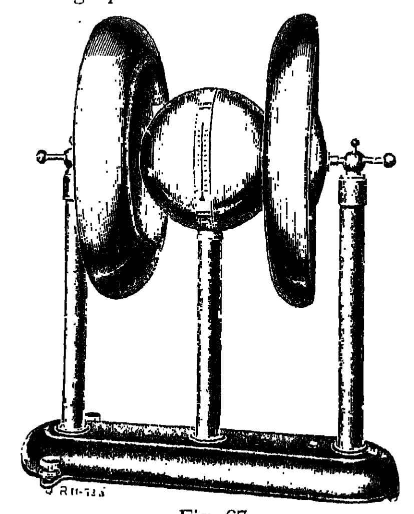


Fig. 67.
Hochspannungsvoltmeter von KOCH und STERZEL.

Wünscht man die maximale Sekundärspannung zu messen, so hat man hier ein Hochspannungsvoltmeter einzuschalten. Man kann hierfür entweder eine Kugelfunkenstrecke oder besser das in Fig. 67 wiedergegebene Hochspannungsvoltmeter verwenden. Auch kann man unter Vorlegung großer Widerstände ein geeignetes Niederspannungsvoltmeter gebrauchen, welches man ein für allemal mit einem verläßlichen Hochspannungsinstrument eicht.

Anlagen von der Art der hier besprochenen erfüllen in bezug auf Verläßlichkeit bei Dauerbelastungen alle an sie gestellten Ansprüche, haben aber noch den Nachteil, daß die Spannungskurve von einer konstanten Gleichspannung sehr stark abweicht und auch keineswegs diejenige Form besitzt, welche für pulsierende Gleichspannung zur Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung optimal ist. Die an den Gleichrichternadeln oder an der Gleichrichterscheibe sich bildenden Funken haben noch andere unangenehme Folgen. Zunächst wird ziemlich viel Ozon und Stickoxyd sowie Stickstoffdioxyd entwickelt, was eine starke Beanspruchung aller in der Nähe befindlichen Metallteile darstellt und sich besonders bei Dauerbetrieb stark bemerkbar macht. Auch das zischende Geräusch wird wohl häufig als Mangel empfunden werden, läßt sich aber durch Einschließen des Gleichrichters in einen Schrank weitgehend abdämpfen und liefert bei gut eingearbeitetem Betrieb ein recht bequemes akustisches Überwachungsmittel, da es sich sehr charakteristisch ändert, wenn die Spannung am Gleichrichter schwankt und auch verschiedene sekundäre Stromstärken recht deutlich erkennen läßt.

Wir wollen nun zu der anderen Möglichkeit der Gleichrichtung hochgespannter Wechselströme übergehen, zu den Ventilröhren. Diese bestehen (Fig. 68) aus einer hochevakuierten Glaskugel, welche zwei eingeschmolzene Metallteile enthält. *G* ist ein Wolframglühdraht, welcher eine Länge von etwa 10 cm hat und spiralförmig, schraubenförmig oder schleifenartig zusammengewunden ist; seine Dicke beträgt etwa 0,5 mm, er bietet einen gesamten Ohmschen Widerstand von etwa 1,5—3 Ohm. Dieser Glühdraht liefert beim Erhitzen Elektronen, welche durch eine an das Rohr gelegte Spannung von geeigneter Polarität an die andere Elektrode getrieben werden und den Stromdurchgang bewirken. Dies erfolgt aber nur dann, wenn der negative Pol mit dem Glühdraht verbunden ist, während im Falle entgegengesetzter Polarität, die am Glühdraht verdampfenden Elektronen durch die positive Ladung wieder an seine Oberfläche herangezogen werden: Eine solche Röhre wirkt einem hochgespannten Wechselstrom gegenüber als Ventil. Ist der Glühdraht *G* negativ und die ihm gegenübergestellte Metallplatte *M* positiv aufgeladen, so erfolgt Stromdurchgang, im entgegengesetzten Falle isoliert die Röhre.

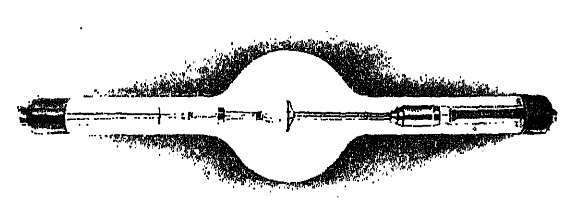
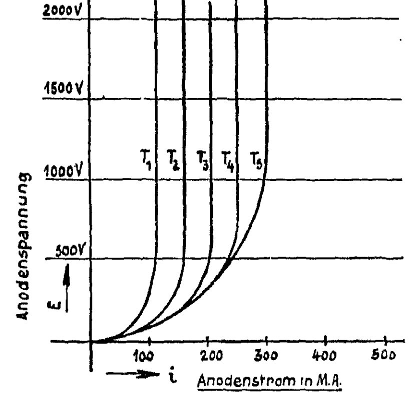


Fig. 68.
Ventilröhre.

Wesentlich für die Frage, wie bei der Gleichrichtung mit Ventilröhren die Sekundärspannungskurve verzerrt wird, ist die sogenannte Charakteristik der Röhre. Man versteht darunter diejenige Kurve, welche den Zusammenhang zwischen der an den Enden des Rohres liegenden Spannung und dem durch sie in der Röhre erzeugten Strome darstellt; sie ist das Bild derjenigen Gesetzmäßigkeit, die an Stelle des Ohmschen Gesetzes den Stromdurchgang in der Röhre beherrscht. Sie ist von viel komplizierterem Charakter und daher noch nicht theoretisch auf eine für alle Rohre gültige Form gebracht worden. Die Fig. 69 zeigt, wie die Charakteristik eines Ventilrohres bei bestimmten Temperaturen des Glühdrahts etwa auszusehen pflegt. Zunächst ist auch bei ganz wenig von Null verschiedenen Werten der Spannung der durchgehende Strom Null; gegenüber derartigen (geringen) Potentialdifferenzen wirkt die Röhre noch als Isolator.



$T_{1 \div 5}$ sind verschiedene Glühdraht Temparaturen
T_5 entspricht ungefähr 8,5 Amp-Heizung

Fig. 69.
Charakteristiken eines Elektronenrohres bei verschiedenen Glühtemperaturen des Wolframdrahtes.

Steigert man die Spannung ein wenig, dann beginnt der Stromdurchgang, steigt mit weiter zunehmender Spannung stark an und erreicht schließlich einen Sättigungswert, den er auch bei sehr starker Spannungserhöhung nicht mehr überschreitet. Dies ist deswegen der Fall, weil bei einer bestimmten Temperatur des Glühdrahtes an seiner gesamten Oberfläche nur eine bestimmte Zahl von Elektronen „verdampft", welche für den Elektrizitätstransport zur Verfügung steht; können die pro Sekunde an der Kathode eintreffenden negativen Elementar-

ladungen nicht mehr durch das Abfliegen ebenso vieler Elektronen an die Anode kompensiert werden, dann steigt an der Kathode die Spannung weiter an, ohne daß mehr Strom fließt. Die Größe des Sättigungsstromes ist bei einem bestimmten Glühdraht bedingt durch seine Temperatur; die Kurve in Fig. 69 wird bei steigender Temperatur des Glühdrahtes immer weniger weit rechts von der Ordinatenachse verlaufen; andererseits ist einer allzu weiten Steigerung der Temperatur des Glühdrahtes durch den Dampfdruck des Wolframs ein Ende gesetzt. Man hat den Glühdraht so weit zu erhitzen, als er es gerade noch verträgt, dann erhält man den höchsten Sättigungsstrom bei unbeeinträchtigter Betriebssicherheit. Die Heizstromstärken, welche bei technischen Ventilröhren hier zulässig sind, betragen 7—8 Ampere.

Wenn nun an die Enden eines derartig geheizten Ventilrohres eine Wechselspannung von der Form

$$e = e_0 \sin \omega t$$

gelegt wird, so erfolgt zunächst kein Stromdurchgang; erst bis e auf den Wert gestiegen ist, bei welchem das Ventilrohr anspricht, beginnt Strom zu fließen und erst in diesem Augenblick beginnt an der hinter das Ventilrohr geschalteten Röntgenröhre die Spannung überhaupt anzusteigen. Auf das weitere Anwachsen von e reagiert das Ventilrohr dann gemäß seiner Charakteristik sehr empfindlich, es geht sehr viel Strom durch und die Spannung am Röntgenrohr wird dann nicht wesentlich niedriger sein als die an das ganze System gelegte, wenn sein innerer Widerstand groß ist gegen den inneren Widerstand des Ventilrohres. Es ist also wesentlich, das Ventilrohr genügend stark zu heizen, da sonst sein Sättigungsstrom unter den Betriebsstrom des Röntgenrohres fällt und dadurch die Spannung an den Enden des letzteren stark heruntergeht. Gute Ventilrohre zeigen bei richtigem Betrieb einen Spannungsverlust von höchstens 500 bis 800 Volt, was man bei Hochspannungsanlagen ohne weiteres ertragen kann. Zur Heizung der Glühdrähte kann man isoliert aufgestellte Akkumulatoren oder besser Heiztransformatoren verwenden, das sind kleine Transformatoren von einem Übersetzungsverhältnis von 20, deren niedervoltige Wickelung etwa 10—15 Volt liefert und gegen die hochvoltige (220 oder 110 Volt) mit Hilfe eines Porzellanrohres isoliert ist. Die Schwankungen dieses Heizstromes, welche durch Netzschwankungen bedingt sind, stören dann nicht, wenn man sich genügend weit im Gebiete des Sättigungsstromes befindet.

Wenn man vor ein Röntgenrohr eine Ventilröhre schaltet, wird wie beim Hochspannungsausschalter nur die eine Halbwelle des Wechselstromes für den Betrieb ausgenützt, die andere aber unterdrückt; während also beim Durchgang des Stromes die Spannung an den Enden der hintereinander geschalteten Rohre nur denjenigen Wert erreicht, der infolge der Stromentnahme möglich ist, liegt während der anderen Hälfte der Zeit die volle Leerlaufspannung an dem System. Um auch bei Verwendung von Ventilröhren beide Halbwellen mit der richtigen Polarität verwenden zu können, kann man die in Fig. 70 wiedergegebene Schaltung wählen.

Die Pole der Sekundärspule S werden bei A und B mit je zwei Glühventilen so verbunden, daß die Richtung des Stromdurchlasses bei allen vier Ventilen parallel liegt. Lädt sich nun z. B. der Pol bei A positiv und der bei B negativ auf, so fließt durch das Ventilrohr V_1, welches nunmehr nicht isoliert, da die Elektronen an die positiv aufgeladene Antikathode gezogen werden, Strom von A nach D und lädt die Antikathode des Röntgenrohres positiv; von B fließt Strom durch das Ventilrohr V_4 nach C und lädt die Kathode negativ auf, so daß das Röntgenrohr in diesem Moment belastet ist. Wenn nun im Verlauf der nächsten Halbwelle sich der Pol A negativ und der Pol B positiv auflädt, wirken die bisher stromdurchflossenen Ventile isolierend und der Strom nimmt

seinen Weg von B durch V_2 nach D und von dort zur Antikathode, welche also auch jetzt positiv aufgeladen wird. Vom negativen A-Pol führt der Weg durch V_3 über C zur Kathode, so daß auch während dieser Halbwelle das Röntgenrohr wiederum belastet ist. Beide Halbwellen gelangen auf diese Weise zur Wirkung und die sekundäre Spannungskurve ist ähnlich der in Fig. 62 dargestellten, da eine besonders starke Verzerrung der Spannung durch das Ventilrohr mit Ausnahme des geringfügigen Spannungsverlustes nicht eintritt.

Wie schon früher erwähnt, ist die sinusartige Form der Sekundärspannungskurve für die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung nicht besonders günstig. Es ist daher als Vorteil der Glühventile anzusehen, daß sich mit ihrer Hilfe Schaltungen realisieren lassen, welche die bedeutenden Schwankungen im Sekundärkreis überhaupt vermeiden oder wenigstens so weit reduzieren, daß die Spannung andauernd oberhalb der Anregungsspannung der gewünschten monochromatischen Strahlung bleibt; gleichzeitig lassen sich mit Hilfe dieser Schaltungen höhere Spannungen an das Röntgenrohr anlegen, als sie der Transformator liefert.

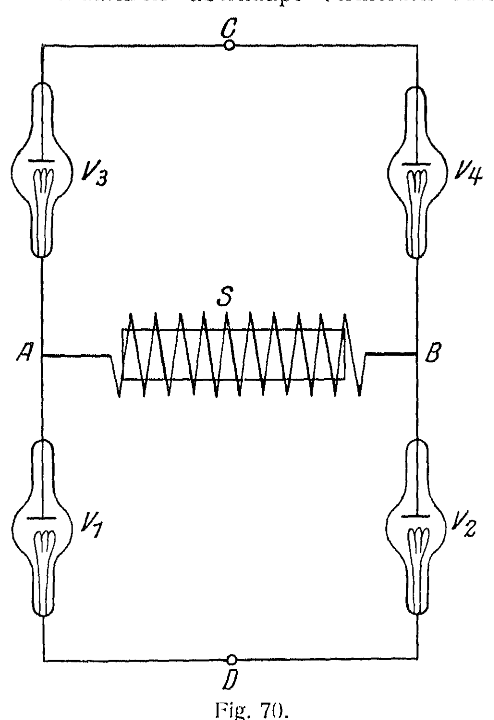


Fig. 70.
GRAETZsche Schaltung zur Ausnutzung beider Halbwellen beim Gleichrichten mit Ventilröhren.

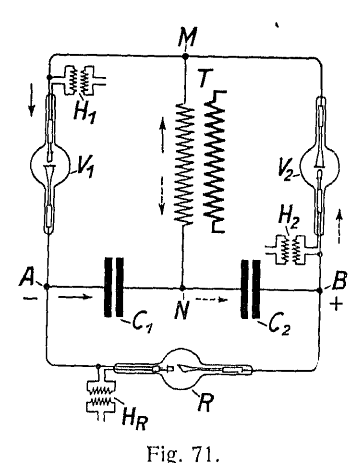


Fig. 71.
Schematische Darstellung einer Hochspannungsanlage mit Abgleichung der [illegible] (Stabilivoltanlage von SIEMENS und HALSKE).

In Fig. 71 ist mit T die Sekundärwickelung eines Transformators bezeichnet, welcher eine maximale Sekundärspannung von 50000 Volt gegen Erde besitzen möge; der eine Pol sei über N mit den äußeren Belegungen der zwei Kondensatoren C_1 bzw. C_2 verbunden und geerdet; vom anderen Pol führt der Weg über je eine Ventilröhre V_1 bzw. V_2 zu den inneren Belegungen der Kondensatorenbatterien. Wenn sich nun das in Fig. 71 als oberer Pol gezeichnete Ende M des Transformators auf +50000 Volt auflädt, dann wird das Ventil der Sekundärwickelung V_2 in Aktion treten und Elektrizität wird durch dieses zu den inneren Belegungen der Kapazitäten C_2 fließen, welche sich positiv aufladen. Vom negativen unteren Pol der Sekundärwickelung strömt Elektrizität in die äußeren Belegungen und von dort zur Erde. Wenn nun im nächsten Augenblick die Spannung am oberen Pol auf Null sinkt, können sich die Kapazitäten C_2 nicht entladen, da die Ventile V_2 dies nicht gestatten; im Verlaufe der nächsten Halbwelle lädt

sich der obere Pol auf —50000 Volt gegen Erde und mit ihm durch die Ventile V_1 auch die inneren Belegungen der Kapazitäten C_1, so daß zwischen den beiden Punkten C_1 und C_2 eine maximale Spannung von 100000 Volt herrscht. An diese Spannungsdifferenz wird nun bei R unter Vorschaltung von Drosselspulen und des Milliamperemeters M das Röntgenrohr R gelegt. Hierdurch werden die in C_1 und C_2 aufgespeicherten Elektrizitätsmengen abgeführt und die Spannung zwischen diesen Punkten heruntergedrückt, welche ihrerseits wieder durch die aus dem Transformator kommenden Impulse erhöht wird. H_1, H_2 und H_R sind Heiztransformatoren, welche die Glühströme für die drei Glühdrähte in V_1, V_2 und R liefern.

Die maximalen Spannungsschwankungen, welche man dabei zu gewärtigen hat, kann man leicht berechnen. Wenn die Spannung des Kondensators nach der Aufladung V Volt und seine Kapazität K beträgt, ist die auf ihm vorhandene Elektrizitätsmenge E gegeben durch

$$E_{\text{in Coulomb}} = V_{\text{in Volt}} \times K_{\text{in Farad}}\,.$$

Wenn in diesem Moment ein Strom von 20 Milliamperen durch das Röntgenrohr zu fließen beginnt, ist die während einer Periode von $^1/_{50}$ Sekunde abfließende Elektrizitätsmenge

$$e_{\text{in Coulomb}} = \frac{20}{1000} \cdot \frac{1}{50} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Die noch im Kondensator verbleibende Elektrizitätsmenge $E - e = E'$ ergibt dann eine Spannung

$$V' = \frac{E'}{K},$$

welche die niedrigste ist, die bei dem gewählten Betrieb noch vorkommt. $V - V'$ ist die Spannungsschwankung. Wenn z. B. die anfängliche Spannung 100000 Volt betragen hat und der Kondensator eine Kapazität von 0,1 Mikrofarad besitzt, so ist die auf ihm angehäufte Elektrizitätsmenge

$$E = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Coulomb};$$

$4 \cdot 10^{-4}$ Coulomb fließen in $^1/_{50}$ Sekunde ab, so daß die Elektrizitätsmenge nach dieser Zeit etwa um $4^0/_0$ kleiner geworden ist. Demgemäß hat auch die Spannung um $4^0/_0$ nachgelassen und dies stellt die bei den obigen Verhältnissen zu gewärtigende Spannungsschwankung dar.

Blickt man auf die verschiedenen Möglichkeiten der Hochspannungsquellen zurück, so kommt man wohl unbedingt zu dem Ergebnis, daß ein Transformator mit Glühventilen und Kapazitäten für die Abgleichung der Schwankungen die günstigste Lösung der Spannungsfrage darstellt. Damit soll nicht gesagt sein, daß man nicht auch mit den anderen Stromquellen sehr gute Röntgenaufnahmen machen kann, aber wenn man einen neuen Betrieb zu etablieren hat, wird man sich wohl von den hier skizzierten Gesichtspunkten leiten lassen, um so mehr als die Anschaffungskosten einer derartigen Anlage nicht wesentlich höher sind als die eines Induktoriums oder eines mechanischen Gleichrichters und die Belichtungszeiten infolge der besseren Anregungsverhältnisse der monochromatischen Strahlung wesentlich kürzer sind. Besonders vorteilhaft ist es, an Stelle von 50periodigem Wechselstrom einen solchen von etwa 500 Perioden zu nehmen. Hierdurch wird bei der oben durchgeführten Überschlagsrechnung diejenige Elektrizitätsmenge, welche während der Zeit zwischen zwei Aufladungen der Kondensatoren abfließt, zehnmal kleiner und die mit einer gegebenen Kapazität erreichbaren Spannungsschwankungen betragen daher ebenfalls nur ein Zehntel der oben errechneten. Wenn man nicht allzu hohe Spannungen anstrebt und nicht allzuviel Leistung von der Anlage verlangt, kann man bei etwa 80000 Volt und 20 Milliampere Entnahme die Schwankungen bis auf $0{,}5^0/_0$ herabdrücken.

---

3. Röntgenrohre.

Als Röntgenrohre selbst kommen heute noch zwei verschiedene Typen in Betracht:

Die technischen Typen, welche abgeschmolzene, meist ganz oder zum großen Teil aus Glas bestehende Rohre darstellen und zum Gebrauch direkt an die Hochspannungsquelle gelegt werden können, ohne daß, abgesehen von der Kühlanlage für die Antikathode, irgendwelche Hochvakuumpumpen oder sonstige Hilfsapparaturen nötig wären, und

die dauernd an der Pumpe liegenden „offenen" Rohre, welche größtenteils aus Metall bestehen und dem jeweiligen Verwendungszweck besser angepaßt werden können als die technischen Rohre, deren Konstruktion heute größtenteils nur nach den Bedürfnissen bei medizinischer Verwendung erfolgt.

Jede der beiden Arten hat ihre Vorzüge und ihre Nachteile und es wird ganz von dem Verwendungszweck abhängen, ob man die eine oder die andere bevorzugt. In dem Maße aber, in welchem die technische Röntgenröhre an Dauerhaftigkeit und Betriebssicherheit gewinnt, wird sie wohl für einen großen Teil der chemischen und technischen Untersuchungen die „offene" Röhre verdrängen.

A. Die technischen Röntgenröhren.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Kathodenstrahlen herzustellen, und demgemäß auch verschiedene Wege für die Erzeugung von Röntgenstrahlen; sie unterscheiden sich in der Art der Elektronenquelle. Die eine Art, freie Elektronen zu erzeugen, ist in der Einleitung bereits angedeutet worden: Die in dem Rohr anwesenden Ionen werden auf die Kathode geschleudert und lösen dort die Elektronen aus. Man nennt die auf diesem Prinzip beruhenden Röntgenrohre Ionenrohre oder auch gashaltige Rohre, denn für ihr Funktionieren ist das Einhalten eines ganz bestimmten Gasdrucks von $0{,}5$—$5\cdot 10^{-3}$ cm erforderlich.

Ionenrohre. Seit Röntgen, welcher selbst mit einem solchen Ionenrohre die Röntgenstrahlen entdeckte, sind eine große Zahl verschiedener Modelle dieses Röhrentyps verwendet worden; heute bevorzugt man speziell für starke Belastungen die andere Art der technischen Röntgenröhren — die Elektronenrohre — und es sollen daher hier nur die allerwichtigsten und brauchbarsten Ionenrohre erwähnt werden. Die wichtigste Forderung, welche an die Konstruktion eines derartigen Rohres gestellt werden muß, ist die Konstanz des für den Betrieb optimalen, mittelhohen Vakuums. Dies bietet verschiedene Schwierigkeiten, die im folgenden kurz besprochen werden sollen. Die Röntgenröhre ist abgeschmolzen und enthält mehrere ziemlich große Metallbestandteile, nämlich — Fig. 72 — einen Aluminiumspiegel als Kathode und ein Kupferrohr als Anode, an welchem das die Antikathode bildende Material festgelötet ist. Beide Metallteile erhitzen sich während des Betriebes ziemlich stark, besonders die Antikathode, und geben hierbei die stets in den Metallen okkludierten Gasreste ab, welche den Druck im Inneren des Röntgenrohres erhöhen. Hierdurch wird aber die Zahl der entstehenden

Ionen und damit auch die Zahl der entstehenden Elektronen sehr vermehrt, das Rohr erhält plötzlich eine viel stärkere Leitfähigkeit und die Spannung an den Rohrenden sinkt — das Rohr wird weich.

Man beugt diesem Übelstand vor, indem man alle im Inneren des Röntgenrohres befindlichen Metallteile vor dem Abschmelzen im Hochvakuum durch Erhitzen sorgfältig entgast, und zwar so, daß sie während des Entgasens längere Zeit auf einer höheren Temperatur gehalten werden, als diejenige ist, welche sie im Höchstfalle während des Betriebes erreichen. Wenn man gut entgaste Elektroden zum Bau der Ionenrohre verwendet, tritt bei intakter Röhrenwandung das Weichwerden nicht ein, vielmehr „härtet" sich das Rohr im Laufe des Betriebes. Dies liegt zum Teil vermutlich daran, daß die auf der Kathode auftreffenden Gasionen unter Umständen so tief in diese eindringen, daß sie darin stecken bleiben. Man beobachtet ferner bei längerem Betriebe ein mehr oder weniger starkes Zerstäuben der Kathode, welches sich dadurch kenntlich macht, daß Teile der Glaswand mit einem feinen metallischen Überzug versehen werden.

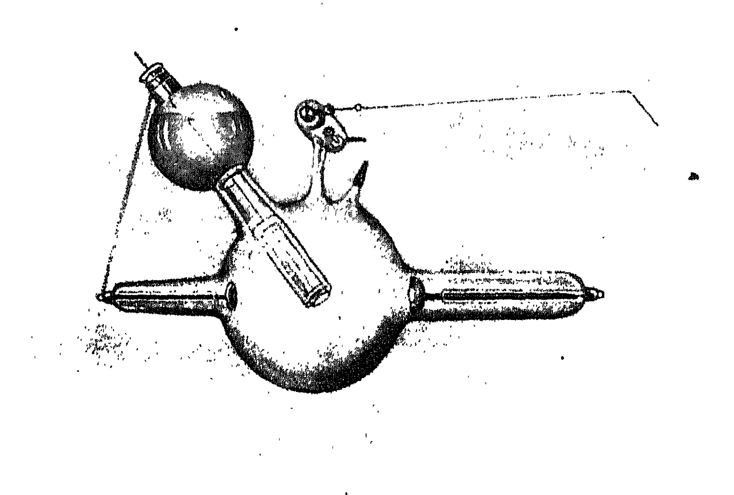


Fig. 72.
Abgeschmolzenes Ionenrohr.

Hierdurch werden die an der Glaswand adsorbierten Gasmengen an einem weiteren dynamischen Austausch mit dem Rohrinneren verhindert, der „Dampfdruck" der Gefäßwände sinkt und damit tritt eine Verbesserung des Vakuums ein.

Wenn auch vielleicht diese hier vorgebrachten Erklärungsversuche für das Besserwerden des Vakuums während des Betriebes nicht ganz befriedigen können, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß die Leitfähigkeit der abgeschmolzenen Ionenröhren nach längerem Gebrauch abnimmt: Das Rohr wird hart und läßt schließlich überhaupt keinen Strom mehr durch. Man muß also eine Möglichkeit haben, den Druck in dem Röntgenrohr von Zeit zu Zeit um einen kleinen Betrag erhöhen zu können. Die hierzu dienenden Reguliervorrichtungen beruhen auf den verschiedensten Prinzipien; die wichtigsten von ihnen seien hier kurz zusammengestellt.

Manche Körper — Kohle, Metalle, Ätzkali — geben bei der Erwärmung kleine Gasmengen ab, welche sie an ihrer Oberfläche okkludiert haben. Bringt man einen solchen Körper in ein kleines an die Röhre angeschmolzenes Ansatzstück und erwärmt ihn, so tritt Gas aus ihm aus und die Röhre, welche vorher

zu hart war, wird wieder weicher. Diese Erwärmung kann man auch durch den elektrischen Strom selbst erfolgen lassen und zwar so, daß die Gaszufuhr automatisch erfolgt. In Fig. 73 ist ein Röntgenrohr dargestellt, welches mit einer derartigen automatischen Reguliervorrichtung ausgestattet ist.

Wenn das Rohr hart geworden ist, steigt die Spannung an seinen Enden stark an und es wird der Strom nicht mehr von der Kathode durch das Rohr zur Anode gehen, vielmehr springen von der Kathode Funken zu dem Draht *D* über, welcher von der Reguliervorrichtung zur Kathode herüberragt und der Strom nimmt seinen Weg durch die Reguliervorrichtung. Hierdurch wird aber die in ihr befindliche Substanz erhitzt, gibt Gas ab und vermindert den Widerstand des Rohres so lange, bis der Strom wieder den normalen Weg zur Anode nimmt. In diesem Moment hört aber auch der Stromdurchgang durch die Reguliervorrichtung und damit die weitere Gaszufuhr auf.

Andere Vorrichtungen beruhen auf der Eigenschaft des Palladiums, in der Hitze gewisse Gase leicht durchdiffundieren zu lassen. Ein in die Wand des

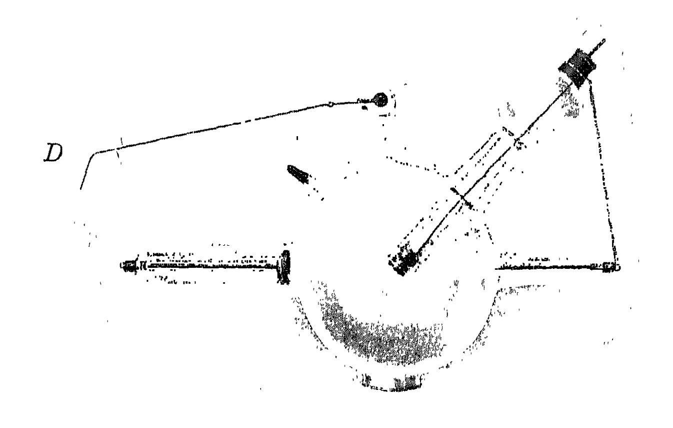


Fig. 73.
Technisches Ionenrohr mit automatischer Reguliervorrichtung.

Rohres eingeschmolzener dünner Palladiumstift wird von außen erhitzt und läßt entsprechend seiner Temperatur größere oder geringere Luftmengen in das Rohr eintreten. Man kann die Heizflamme automatisch dadurch einschalten, daß man das den Strom messende Milliamperemeter mit einer Vorrichtung ausstattet, welche beim Sinken der Stromstärke die Flamme selbsttätig einschaltet.

Wenn diese Vorrichtungen auch für medizinische Zwecke völlig ausreichen und die dort an die Röhre gestellten Anforderungen durchwegs erfüllen, muß bei der Durchführung physikalisch-chemischer oder technischer Röntgenversuche vor der Verwendung von abgeschmolzenen Ionenröhren jedenfalls abgeraten werden. Man wird kaum jemals einen befriedigend konstanten Betrieb von einer entsprechenden Intensität (10—15 Milliampere) aufrechterhalten können.

Elektronenrohre. Wesentlich besser eignen sich für jegliche Verwendung die gasarmen Elektronenröhren. Bei ihnen werden die Elektronen für den Kathodenstrahl von einem Glühdraht geliefert in der Art, wie dies bei den Ventilröhren bereits geschildert wurde. Von ihnen hat die größte Bedeutung die Coolidgeröhre, welche schematisch in Fig. 74 dargestellt ist.

1 ist eine Glaskugel von etwa 1 mm Wandstärke, die beiderseits zu einem etwa 20 cm langen Glasrohr ausgezogen ist, *2* stellt eine Antikathode aus massivem Wolfram dar; *25* ist die Glühkathode, eine enggewundene Spirale aus

Wolframdraht von etwa 0,5 mm Durchmesser und 5—6 cm Länge. Die Enden dieser Spirale sind parallel gerichtet und bei *14* und *15* mit zwei starken Molybdändrähten verschweißt, welche ihrerseits mit den Kupferdrähten *16* und *17* verbunden sind. An letztere sind die Platindrähte *18* und *19* befestigt, die am Ende des Kathodenhalses luftdicht durch das Glas durchgeführt sind. Von dieser Durchschmelzung geht ein Glasrohr in das innere der Röhre, das bei *12* auf die Molybdändrähte aufgequetscht ist. Diese Durchführung hat lediglich den Zweck, den im Betrieb heiß werdenden Molybdändraht zu stützen. Einer der beiden Kupferdrähte (*16*) ist durch ein übergeschobenes Glasröhrchen geschützt, so daß keine Berührung der Zuleitungen für den Heizstrom stattfinden kann; dieser wird entweder einer kleinen Akkumulatorenbatterie entnommen oder durch einen Heiztransformator geliefert. Um die vom Glühdraht ausgehenden Elektronen zu konzentrieren, ist um den Glühdraht herum ein zylindrisches Molybdänröhrchen *21* gelegt, welches auf den ebenfalls aus Molybdän bestehenden Stützen *22* und *23* sitzt; es wird auf dasselbe Potential gebracht wie der Glühdraht. Die Antikathode besteht aus einem massiven Wolframstück *2*, welches in einen stabförmigen Teil ausläuft, der mit Hilfe eines Molybdändrahtes *5* an dem starken Molybdänstab *6* befestigt ist; die ebenfalls aus Molybdän be-

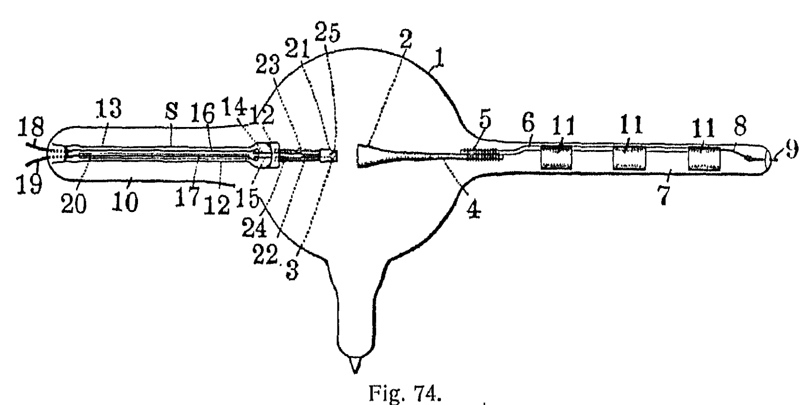


Fig. 74.
Schematische Darstellung eines Coolidgerohres. Die Erklärung der Zahlen befindet sich im Text.

stehenden Ringe *11* dienen zur Kühlung und sollen verhindern, daß die Durchschmelzung des Drahtes *8* bei *9* auf hohe Temperaturen kommt.

Das Wichtigste bei der Herstellung derartiger Rohre ist die völlige Entgasung aller Metallbestandteile. Man erreicht sie dadurch, daß man das an der Pumpe liegende Rohr in einem Heizkasten auf etwa 400—500° erwärmt und dann in steigendem Maße belastet. Hierdurch wird zunächst der an Glaswandungen stets adsorbierte Wasserdampf abgepumpt; bei der Belastung der Röhre gerät die Antikathode in helle Gelbglut und gibt ebenfalls einen großen Teil des in ihr okkludierten Gases ab. Diese völlige Entgasung ist deswegen nötig, weil der weißglühende Wolframdraht gegen spurenweise vorhandenes N_2, O_2, H_2 und H_2O außerordentlich empfindlich ist, mit ihnen chemisch reagiert und an Lebensdauer beträchtlich verliert.

Der Mechanismus der hierbei verlaufenden chemischen Reaktionen ist zwar noch nicht gänzlich aufgeklärt, doch hat die Erfahrung gelehrt, daß besonders Wasserdampf schon in sehr geringer Menge den Glühdraht rasch zerstört. Neben dieser ungünstigen Einwirkung auf die Elektronenquelle verursachen Gasreste im Rohre auch das Auftreten von Ionenentladungen. Diese Entladungen sind hauptsächlich deswegen störend, weil sie bei direktem Anschluß des Röntgenrohres an den hochgespannten Wechselstrom einen Strom-

durchgang auch in der verkehrten Richtung zur Folge haben. Hierbei wird der als Anode fungierende Glühdraht von den Kathodenstrahlen getroffen und stark zerstäubt, was seine Lebensdauer ebenfalls herabsetzt. Ein gut entgastes Elektronenrohr darf auch beim Anlegen der höchsten zulässigen Spannungen im Falle ungeheizten Glühdrahtes absolut keinen Stromdurchgang zeigen und muß völlig dunkel bleiben.

Wenn man den Glühdraht heizt und dann die Spannung an den Rohrenden langsam steigert, ist der Stromdurchgang durch das Rohr durch seine Charakteristik bestimmt, wie dies bei den Ventilrohren bereits angedeutet wurde. Auch während des Betriebes dürfen in dem Rohre keine leuchtenden Entladungen auftreten und die Fluoreszenzerscheinungen müssen auf diejenigen Glasteile beschränkt bleiben, welche von diffusen Kathodenstrahlen oder von Kanalstrahlen getroffen werden können.

Wie schon oben erwähnt, kann man ein Elektronenrohr direkt an die Wechselspannung legen, da es selbst als Ventilröhre arbeitend den Stromdurchgang nur in der einen Richtung gestattet, aber dies Verfahren empfiehlt sich für einen Dauerbetrieb nicht. Zunächst wird bei der bisher besprochenen Rohrkonstruktion die Wolframantikathode, welche bloß durch die eigene Ausstrahlung gekühlt ist, im Laufe des Betriebes hell gelbglühend, kommt also auf eine Temperatur, bei welcher sich die Elektronenemission bemerkbar zu machen beginnt. Sobald dies der Fall ist, geht der Strom in die entgegengesetzte Richtung über und der Glühdraht wird durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen schnell zerstört. Aber auch bei den später zu besprechenden Elektronenröhren mit wassergekühlter Anode hat die Erfahrung gelehrt, daß sie ceteris paribus bei Betrieb mit Gleichspannung bessere Betriebszeiten ergeben als beim direkten Anlegen der Wechselspannung. Man hat den Grund hierfür darin gesucht, daß der stromdurchflossene solenoidartig gewundene Glühdraht in dem Wechselfeld periodisch wirkenden Kräften ausgesetzt ist und dadurch in Schwingungen gerät, welche seine Dauerhaftigkeit herabsetzen; andere wieder meinen, daß die Wechselspannung in erster Linie für die Antikathode schädlich sei, deren Solidität durch die elastischen Schwingungen, in welche sie unter dem Einfluß des Wechselfeldes gerät, leiden soll, wodurch Gasaustritt erfolgt, welcher wiederum auf den Glühdraht — den locus minoris resistentiae der Elektronenröhre — schädlich einwirkt. Wie dem auch im einzelnen sei, die vorliegende Erfahrung spricht jedenfalls zugunsten der Verwendung möglichst wenig schwankender Spannung.

Die strahlungsgekühlten Röntgenrohre, deren Betriebssicherheit bei geringen Belastungen nichts zu wünschen übrig läßt[1]), haben noch den Nachteil, daß infolge der relativ hohen Temperaturen, welche die Antikathode erreicht, ihre Entfernung von der Glaswand ziemlich groß (etwa 10 cm) sein muß und die Dicke der letzteren nicht zu gering gewählt werden darf (wohl niemals unter 1 mm). Man kann daher mit dem zu bestrahlenden Präparat nicht nahe an die Antikathode herankommen und verliert — wenn man nicht nur auf völlig parallele Strahlen ausgeht — viel an Primärenergie. Die Wandstärke wird dann sehr störend, wenn man weichere Strahlen, von etwa 0,5 Å aufwärts verwenden will, denn eine Glasschicht von 1 mm Dicke läßt bei Strahlung von z. B. 0,7 Å Wellenlänge (charakteristische Mo-K_α-Strahlung) nur mehr etwa 30% der auftreffenden Intensität durch.

Man ist daher von der strahlungsgekühlten Röhre zur wassergekühlten übergegangen; diese wieder kann siedegekühlt oder strömungsgekühlt

---

[1]) Verfasser hatte Gelegenheit, eine von der A.E.G. gelieferte strahlungsgekühlte Elektronenröhre bei einer Effektivspannung von 70000 Volt und einem Stromdurchgang von 3—4 Milliampere 200 Stunden ununterbrochen — also neun Tage und Nächte ohne auszuschalten — zu betreiben, wobei sich keine Betriebsstörung ergab.

sein. Die Fig. 75 zeigt eine siedegekühlte Elektronenröhre; die Kühlung erfolgt durch siedendes Wasser, das durch seine große Verdampfungswärme der Antikathode eine erhebliche Wärmemenge pro Sekunde entzieht. Für aufsichtslosen Dauerbetrieb eignet sich diese Art von Kühlung nicht, da nach dem Verdampfen des Wassers ihre Funktion plötzlich aufhört. Es ist aber leicht möglich, eine derartige Röhre nach Abschrauben des Siedegefäßes und Einsetzen eines Wasserzuleitungsrohres direkt mit fließendem Wasser zu kühlen. Dies ist die für den Dauerbetrieb günstigste Anlage. Der Antikathodenblock einer solchen Röhre kommt niemals auf eine Temperatur von mehr als etwa 100° und nur das unmittelbar von den Kathodenstrahlen getroffene Stück erhitzt sich bei stärkerer Belastung und konzentriertem Brennfleck bis zur beginnenden Rotglut. Infolgedessen ist eine starke Erwärmung der Glaswand durch Zustrahlung nicht zu befürchten und man kann die Kugel kleiner sowie dünnwandiger machen. Wenn man darauf achtet, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers genügend groß bleibt — 5 bis 6 Liter pro Minute — erreicht man mit solchen Rohren bei mittlerer Belastung recht befriedigende Dauerbetriebsleistungen.[1])

Bei Verwendung weicher Strahlung ist allerdings auch hier die Absorption in der Glasschicht, deren Dicke auch bei ganz kleinen Kugeln $^1/_2$ mm nur selten unterschreiten wird, sehr hindernd und schwächt z. B. K_α-Molybdänstrahlung immer noch auf ca. 60% ihres Anfangswertes. Da aber gerade weiche Strahlen von größerer Wellenlänge — etwa 1 bis 2 Å — die wertvollsten Hilfsmittel für die chemisch-physikalische Forschung liefern, hat man versucht, dünnwandige Fenster in der Röhrenwandung anzubringen, welche obendrein aus möglichst durchlässigem Glase bestehen und daher auch z. B. charakteristische Eisen-K-Strahlung von 1,9 Å Wellenlänge noch in guter Ausbeute durchlassen. Wenn es sich um eine Quelle für weichere Röntgenstrahlen im Bereich von 1 bis 2 Å handelt, stellen wohl diese Röhren zurzeit die bequemste — wenn vielleicht auch noch nicht die betriebssicherste und billigste — Strahlenquelle dar.[2]) Will man hingegen hauptsächlich harte Strahlen verwenden, so braucht man auf die Dimensionen der Glaskugel weniger Rücksicht zu nehmen, kann die ganze Konstruktion stärker halten und so zu Hochleistungsröhren kommen, welche bei hohen Spannungen hohe Ströme dauernd zu liefern imstande sind.[3])

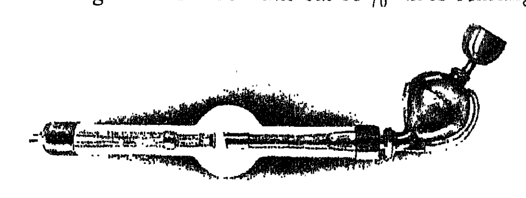


Fig. 75.
Siedegekühlte Elektronenröhre von C. H. F. Müller (Mediaröhre).

Man muß in Betracht ziehen, daß die Röntgenröhrenindustrie die im vorstehenden erwähnten Leistungsfähigkeiten sozusagen im Nebenamt erreicht hat,

[1]) Verfasser hat zahlreiche, von der Firma C. H. F. Müller stammende Rohre dieser Type verwendet. Ein Rohr mit Mo-Antikathode wurde z. B. zweimal hintereinander je 240 Stunden — also 10 Tage und Nächte ohne auszuschalten — bei einer Effektivspannung von 50000 Volt mit 10 Milliampere betrieben und war nachher noch mehrere Wochen bei geringerer Belastung verwendbar. Amerikanische Autoren (A. H. Compton, W. Duane, P. Ross) geben an, daß sie wassergekühlte Elektronenrohre der G.E.C. bei 60000 Volt und 20 bis 40 Milliampere ebenso viele Stunden störungsfrei betreiben konnten. — [2]) Eine von der Firma C. H. F. Müller freundlichst überlassene Röhre dieser Art hat sich bei maßvollem Betrieb — 40000 Volt bei 10 Milliampere und nicht mehr als 3stündiger ununterbrochener Belastung — bisher ausgezeichnet bewährt. Infolge des geringen Alters dieser Konstruktion steht eine Erfahrung über die mittlere Lebensdauer dieser Rohre noch aus. — [3]) Die Firma Phönix in Rudolstadt hat dem Verfasser eine Hochleistungsröhre geliefert, welche bei 120.000 Volt Effektivspannung eine mehrstündige Dauerbelastung mit 15 bis 20 Milliampere sehr gut vertrug.

denn das Bestreben dieser Industrie geht heute noch wesentlich darauf hinaus, den Ansprüchen ihres medizinischen Kundenkreises gerecht zu werden. Dieses Ziel hat sie bereits weitgehend erreicht und sie hat wenig Interesse, darüber hinaus viel Arbeit auf Röhrenkonstruktionen zu verwenden, für welche nur ein sehr geringer Kundenkreis in Betracht kommt, der für eine rentable Produktion heute gewiß noch nicht tragfähig ist. Man kann daher ein intensives Hinarbeiten der Röntgenröhrenindustrie auf ein physikalisch-chemisch befriedigendes Röntgenrohr erst erwarten, wenn der Interessentenkreis für diese Ware groß genug geworden ist; dieser Interessentenkreis wieder wächst mit dem Verwendungsgebiet der Röntgenmethodik für chemische und technische Untersuchungen und es kann bei dem, welcher die Entwicklung dieser Methodik in den letzten Jahren beobachtet hat, wohl kein Zweifel darüber entstehen, daß eine derartige Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten dauernd erfolgt.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch zwei andere Röhrentypen erwähnt, welche von E. Lilienfeld stammen. Die eine — die sogenannte Lilienfeldröhre — war die erste Verwendung des Prinzips der Glühelektrode. Die Fig. 76 zeigt eine schematische Darstellung ihrer Konstruktion. Der Glühdraht G sendet Elektronen aus, welche, durch ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt, durch die lochförmige Kathode K austreten und auf die Antikathode A geschleudert werden. Dadurch, daß man zwischen G und K ein regulierbares Gegenfeld anlegt, hat man es in der Hand, die Elektronen auf A mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit auftreffen zu lassen und so die Härte der Röntgenstrahlen zu variieren. Diese Röhre, welche bei richtiger Behandlungsweise ausgezeichnet funktioniert, hat gegenwärtig weniger Verbreitung gefunden als die früher erwähnte Elektronenröhre.

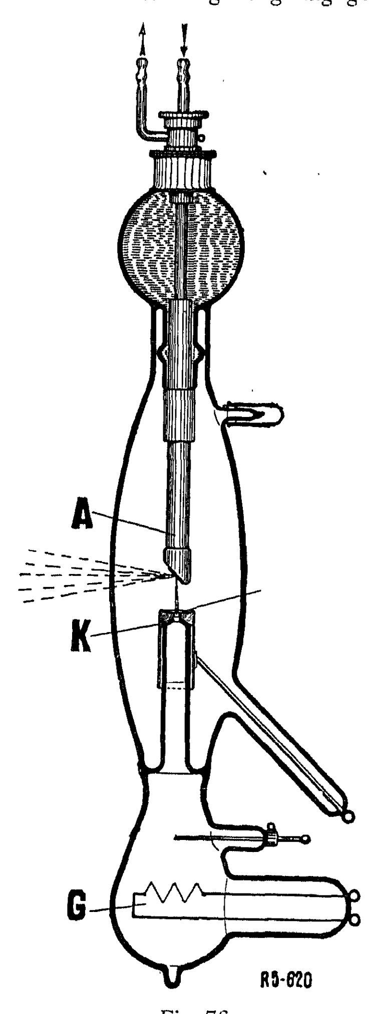


Fig. 76.
Schematische Darstellung einer Lilienfeld-Röhre.

Ein anderes Prinzip ist in der sogenannten Äonenröhre bei der Erzeugung der Elektronen wirksam: Die Elektronenemission einer nicht geheizten Spitze oder Schneide gegenüber einer Metallplatte, welche sich ihr in kurzem Abstand gegenüber befindet und welche als Antikathode dient. Die Fig. 77 zeigt eine solche Röhre mit zwei verschieden scharfen Spitzen, welche unabhängig voneinander verwendet werden können und verschieden harte Strahlungen geben.

Neben diesen aus Glas gefertigten technischen Röntgenrohren existieren auch solche, welche zum Teil aus Metall bestehen. Die Fig. 78 zeigt ein derartiges Rohr im Längsschnitt. Der Glühdraht *3* befindet sich im Inneren des Rohres *9*; dieses Metallrohr trägt einen Metalldeckel *7*, welcher ein Loch besitzt, durch das die Elektronen auf die Antikathode *4* austreten können. Diese ist wassergekühlt und mittels des Glasrohres *8* gegen die Metallröhre *9* isoliert. Gegenüber der Antikathode befindet sich in dem Metallgefäß *9* ein Fenster zur

Entnahme der Röntgenstrahlen; in dem vorliegenden Falle wird es von der Glaskappe *1* gebildet, durch welches die von der Blende *6* ausgeblendeten Röntgenstrahlen ins Freie treten. *5* ist die Zuleitung des Heizstromes zum Glühdraht, dessen Ableitung durch die Röhrenwand erfolgt. Die austretenden Strahlen

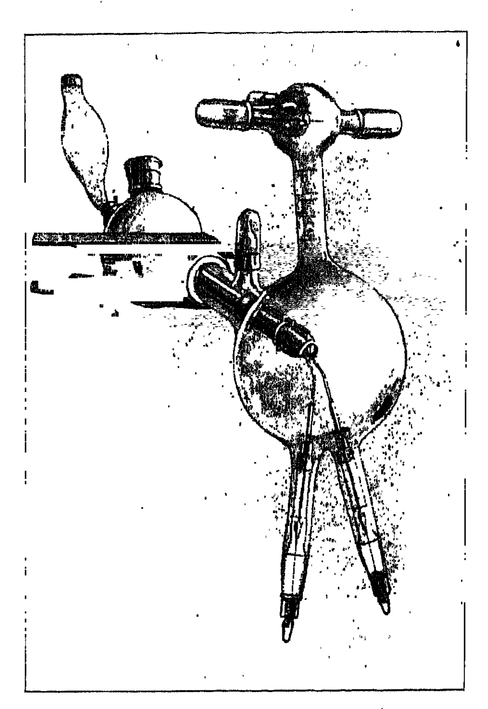


Fig. 77.
„Äonen"-röhre von LILIENFELD.

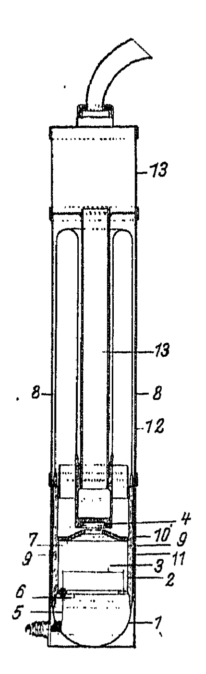


Fig. 78.
Technische Elektronenröhre von PHILIPS, welche zum Teil aus Glas, zum Teil aus Metall besteht.

bilden einen Kegel, dessen Spitze auf der Antikathode liegt und dessen Öffnungswinkel durch die Blende *6* bestimmt ist. Erfahrungen über diese vielversprechende Konstruktion liegen noch nicht in genügendem Maße vor, um sie zu einem Urteil zusammenfassen zu können.

Im allgemeinen kann man sagen, daß gegenwärtig noch die Mehrzahl der physikalisch-chemischen Röntgenuntersuchungen mit offenen Röhrentypen durchgeführt werden, obwohl das Verwenden technischer Rohre für den Experimentator sicherlich bequemer ist. Der Grund hierfür ist der, daß die mittlere Lebensdauer der abgeschmolzenen Rohre heute noch nicht genügend hoch ist, um den Dauerbetrieb mit ihnen ökonomisch zu gestalten. Abgesehen davon gibt es natürlich auch Rohre für ganz bestimmte Spezialzwecke, welche man in technischer Ausführung nicht erhält und welche dementsprechend stets Sonderkonstruktionen erfordern, doch lassen sich speziell auf dem Gebiet der Kristallstrukturbestimmungen und der Anisotropiestrukturforschung Einheitstypen aufstellen, welche den technischen Röhren sehr nahe kommen, so daß wohl stets hierbei abgeschmolzene Rohre in Verwendung kommen würden, wenn die Anschaffung und Amortisation nicht zu teuer wäre.

B. Offene Röntgenrohre.

Das gute Funktionieren offener Röntgenrohre ist zum großen Teil durch das Vorhandensein einer leistungsfähigen Pumpanlage bedingt und es möge daher, ehe auf die gebräuchlichsten Typen der Röntgenrohre selbst eingegangen werden soll, hier eine kurze Übersicht über die vorhandenen Hochvakuumpumpen, ihre Wirkungsweise, Behandlung und Leistungsfähigkeit gegeben und ihre Brauchbarkeit für Vakuumanlagen bei Röntgenbetrieben erörtert werden.

1. Vakuumanlagen.

Die Vakuumanlage [11] besteht in den meisten Fällen aus zwei Teilen: der Vorpumpe und der Hochvakuumpumpe. Nur bei Verwendung ganz bestimmter Hochvakuumpumpen (rotierende Ölpumpen) ist eine Vorpumpe entbehrlich; die auf diesem Wege erreichbaren Vakua sind aber so, daß sie nur für den Betrieb mit Ionenröhren ausreichen. Denn der Druck in diesen Röhren soll sich — wie schon erwähnt — zwischen den Grenzen $0{,}5$—$5 \cdot 10^{-3}$ mm bewegen, während ein guter Elektronenrohrbetrieb erst bei einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-5}$ mm an möglich ist.

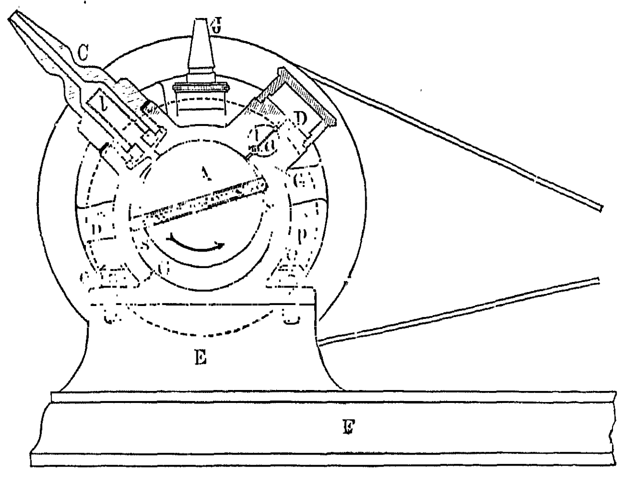


Fig. 79.
Längsschnitt durch eine Kapselpumpe.

Als Vorpumpe kann in den häufigsten Fällen eine Wasserstrahlpumpe verwendet werden, da die meisten Hochvakuumpumpen bereits bei diesem Vorvakuum zu arbeiten beginnen. Ein Mangel dieser Vorpumpe ist es, daß ihr Vakuum gerade an der Grenze des zulässigen Druckes liegt und es vorkommen kann, daß an heißen Sommertagen der Wasserdampfdruck so hoch ansteigt, daß die Hochvakuumpumpe zu funktionieren aufhört; auch muß der Druck der verwendeten Wasserleitung ziemlich hoch sein (3—4 Atm.), um eine hinreichende Sauggeschwindigkeit zu erzielen. Diese letztere ist überhaupt bei der Wasserstrahlpumpe ziemlich klein, was beim Entgasen von Rohren, welche viel Gas abgebende Substanzen enthalten, ins Gewicht fallen kann.

Wesentlich besser eignen sich als Vorpumpen die Ölpumpen, von welchen hier die Ölkapselpumpe (schematisch in den Figuren 79 und 80 dargestellt) näher beschrieben sei. Auf der Welle *B* (nur in der Fig. 80 zu sehen) sitzt der Zylinder *A*, in welchem die Stahlschieber *s* (nur in Fig. 79 sichtbar) radial beweglich sind. Durch die Kraft der eingepreßten Spiralfeder werden diese Schieber auseinandergedrückt und legen sich fest an die innere Wand des

Gehäuses G, an welcher sie während des Rotierens schleifen und hierbei die in ihm enthaltene Luft mitfegen. An der Vorderseite ist das Gehäuse durch die aufgeschliffene Platte P luftdicht verschlossen; es ist außerdem auf die Grundplatte E montiert. Der Behälter O dient gleichzeitig als Windkessel und als Ölvorratsgefäß; er wird bis zu m mit Öl gefüllt, dessen Stand man durch das Fenster F beobachten kann. Durch den Ring r wird das Öl zur Achse B emporgehoben; b ist eine Stopfbüchse, welche die Achse gegen außen abdichtet. Dreht sich der Zylinder A in dem in Fig. 79 mit einem Pfeil bezeichneten Sinne, so wird bei C Luft angesaugt und beim Weiterdrehen des Zylinders durch das Ventil D und den Kanal k (Fig. 80) nach O befördert. In der Saugdüse C befindet sich noch ein engmaschiges Sieb l, welches alle Verunreinigungen von der Pumpe fernzuhalten hat. Bei einer Tourenzahl von etwa 150 in der Minute fördert eine derartige Pumpe etwa 30 ccm Gas von Atmosphärendruck pro Sekunde und erreicht ein Endvakuum von $5 \cdot 10^{-2}$ mm; eignet sich also sowohl bezüglich der Pumpgeschwindigkeit als auch bezüglich der Höhe des Vakuums ganz ausgezeichnet als Vorpumpe für den Röntgenbetrieb. Die Pumpen können, bei nicht zu hoher Tourenzahl, beliebig lange ohne Unterbrechung laufen, so daß sie auch in dieser Hinsicht alle Anforderungen erfüllen.

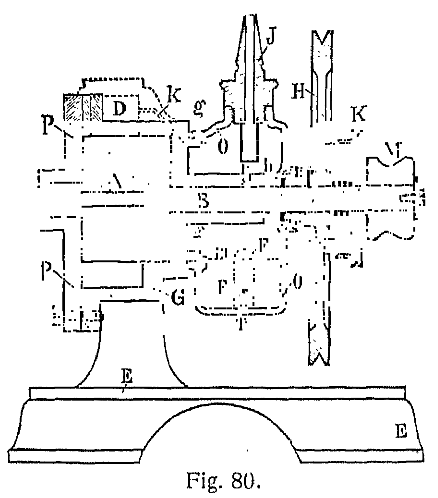


Fig. 80.
Querschnitt durch eine Kapselpumpe. Die beiden Schnitte der Figg. 79 und 80 stehen aufeinander senkrecht.

Als Hochvakuumpumpen kommen heute in erster Linie Quecksilberdampfpumpen in Frage und sind wohl den rotierenden Quecksilberpumpen vorzuziehen, da die letzteren große Hg-Mengen brauchen und auch für ihren Dauerbetrieb viel Energie nötig ist. Auch die Molekularluftpumpe wird verhältnismäßig selten verwendet, obwohl sie den Vorzug großer Pumpgeschwindigkeit und hohen Grenzvakuums hat, so daß sie für gewisse Zwecke wohl den üblichen Hg-Dampfpumpen vorzuziehen sein wird.

Die Abhängigkeit der Pumpleistung einer Molekularluftpumpe von der Tourenzahl und dem Druck im Vorvakuum gibt die folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Tourenzahl pro Minute	Druck im Vorvakuum in cm Hg	Druck im Endvakuum in cm Hg
12000	0,005	$2 \cdot 10^{-8}$
12000	0,1	$5 \cdot 10^{-7}$
12000	1	$3 \cdot 10^{-6}$
12000	2	$3 \cdot 10^{-5}$
6000	0,505	$2 \cdot 10^{-6}$
2500	0,505	$2 \cdot 10^{-5}$

Die Sauggeschwindigkeit dieser Pumpe in Abhängigkeit vom Druck im Hochvakuum ist in Fig. 81 wiedergegeben. Man sieht aus ihr, daß die Sauggeschwindigkeit bei einem mittleren Vakuum optimal ist und etwa 1,4 Liter pro Sekunde beträgt; die Pumpe eignet sich also besonders gut zum Betrieb

von Ionenröhren oder Elektronenrohren für ganz weiche Strahlung. Nicht ganz ist sie bezüglich der zulässigen Betriebsdauern den Hg-Dampfpumpen vergleichbar, da sie wohl nicht täglich länger als 10—15 Stunden hintereinander ohne Unterbrechung verwendet werden können, wenn sie jahrelang funktionieren sollen. Sie besitzt gegenüber den Hg-Pumpen den Vorteil, daß sie keinerlei Kühlung bedarf und ist wohl im Betriebe vielleicht ein wenig billiger, wenn man den elektrischen Strom, welchen sie verbraucht, gegen den Gas- und Wasserverbrauch einer Hg-Pumpe hält. Die Anschaffungskosten allerdings sind wesentlich höher.

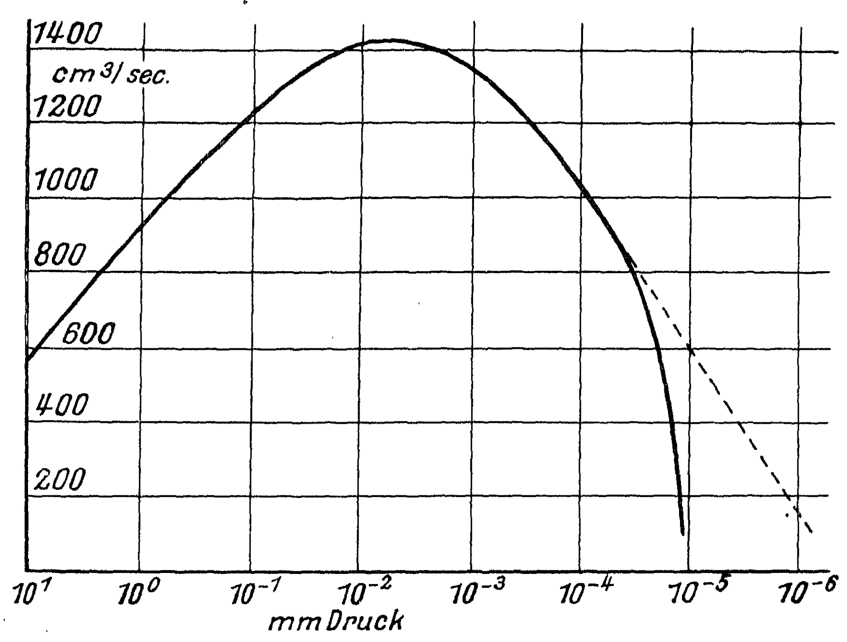


Fig. 81.
Sauggeschwindigkeit der Molekularluftpumpe (auf der Ordinate) in Abhängigkeit vom Endvakuum (auf der Abszisse).

Die Quecksilberdampfpumpen stellen alle mehr oder weniger verschiedene Anwendungsformen des zuerst wohl von GAEDE erkannten Diffusionsprinzips dar, dem sich bei höheren Drucken die Strahlwirkung nach VOLMER überlagert. Dieses Prinzip sei an der Hand der Fig. 82 erläutert. In ihr bedeute A eine normale Wasserstrahlpumpe, B ein aus vielen feinen Spalten bestehendes Diaphragma, C ein Kondensationsgefäß, das mit flüssiger Luft gekühlt werden kann und D den zu evakuierenden Rezipienten. Läßt man zunächst alles auf den normalen Grenzdruck der Wasserstrahlpumpe auspumpen, und bringt dann das Kondensationsgefäß in flüssige Luft, so sinkt in dem Raume C und D der Partialdruck des Wasserdampfes fast auf Null (10^{-6} mm) und der Wasserdampf wird langsam von A nach C diffundieren, um dort auszukristallisieren.

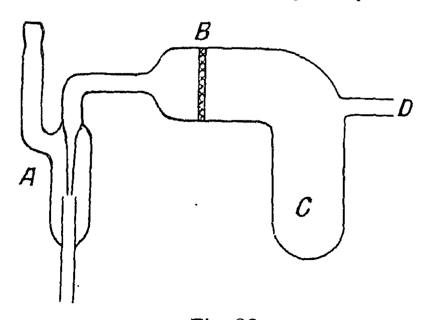


Fig. 82.
Schematische Darstellung des Diffusionsprinzips. A ist eine Wasserstrahlpumpe, welche eine von der normalen Art etwas abweichende Anordnung zeigt, was aber für die übrige Apparatur nicht von Belang ist.

Andererseits ist in A der Partialdruck des abzupumpenden Gases geringer als in C und D, so daß ständig Gasmolekeln dem Wasserdampf entgegenströmen und die ganze Vorrichtung als Pumpe wirkt, welche das Gas von D nach A befördert; allerdings infolge des großen Widerstandes von B nur sehr langsam.

Eine andere Pumpwirkung wird bei höheren Drucken (10—0,01 mm) wirksam: die mechanisch mitführende Strahlwirkung eines rasch bewegten Hg-Dampfstrahles; sie kommt in erster Linie zur Geltung in den Hg-Dampfstrahlpumpen von VOLMER, in welchen nach Art der Wasserstrahlpumpen die Gasmolekeln von einem aus einer Düse tretenden Dampfstrahl mitgerissen werden. Die Figuren 83 und 84 zeigen zwei Dampfstrahlpumpen; bei der einen erfolgt die Rekondensation der Hg-Dämpfe durch Rückflußkühlung, bei der anderen durch Überdestillieren in ein getrenntes Kondensationsgefäß.

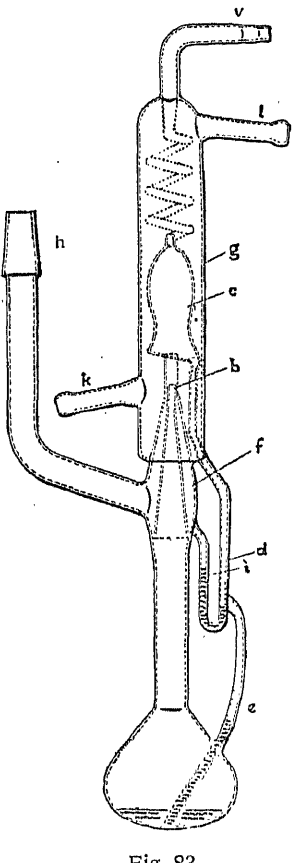


Fig. 83.

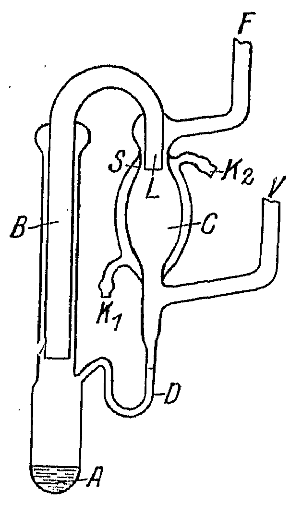


Fig. 84.

Fig. 83. Quecksilberdampfstrahlpumpe nach VOLMER. Die Pumpwirkung beruht zum größten Teil auf der mitreißenden Wirkung des Hg-Strahles. Vorvakuum: 12—16 mm, Endvakuum: etwa 0,005 mm.

Fig. 84. Quecksilberdampfpumpe nach LANGMUIR. Hier überlagert sich der Strahlwirkung bereits sehr wesentlich die Diffusionswirkung.

In Fig. 83 muß man sich bei v die Vorvakuumpumpe angeschlossen denken; der Schliff h führt zum Hochvakuum. Das in a siedende Quecksilber strömt durch die Düse b und reißt aus dem Raume f die Gasmolekeln nach c, wo sich der Quecksilberdampf an den gekühlten Wänden kondensiert; die Kühlung wird durch das bei k ein- und bei l austretende Wasser bewirkt. Der in Tröpfchen kondensierte Hg-Dampf fließt durch d nach i und e. Die Differenz der Quecksilbermenisken bei i und d zeigt die Druckdifferenz zwischen Vor- und Hochvakuum, während die Höhe der Hg-Säule bei e über dem Spiegel a den Druck angibt, unter welchem der pumpende Dampfstrahl steht. Dieser Druck muß 3—4 cm betragen, damit die Vorrichtung gut wirkt.

In Fig. 84 ist das Vorvakuum bei V, das Hochvakuum bei F angeschlossen. Das Quecksilber siedet in A und steigt durch das Rohr B nach L. Beim Ausströmen von L pumpt es entlang des ringförmigen Spaltes S und kondensiert sich dann in C, von wo es über D wieder nach A zurückfließt; K_1 und K_2 sind Zu- und Abfluß des Kühlwassers. Beide Pumpen sind etwa gleich leistungsfähig, geben aber nur ein Grenzvakuum von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm.

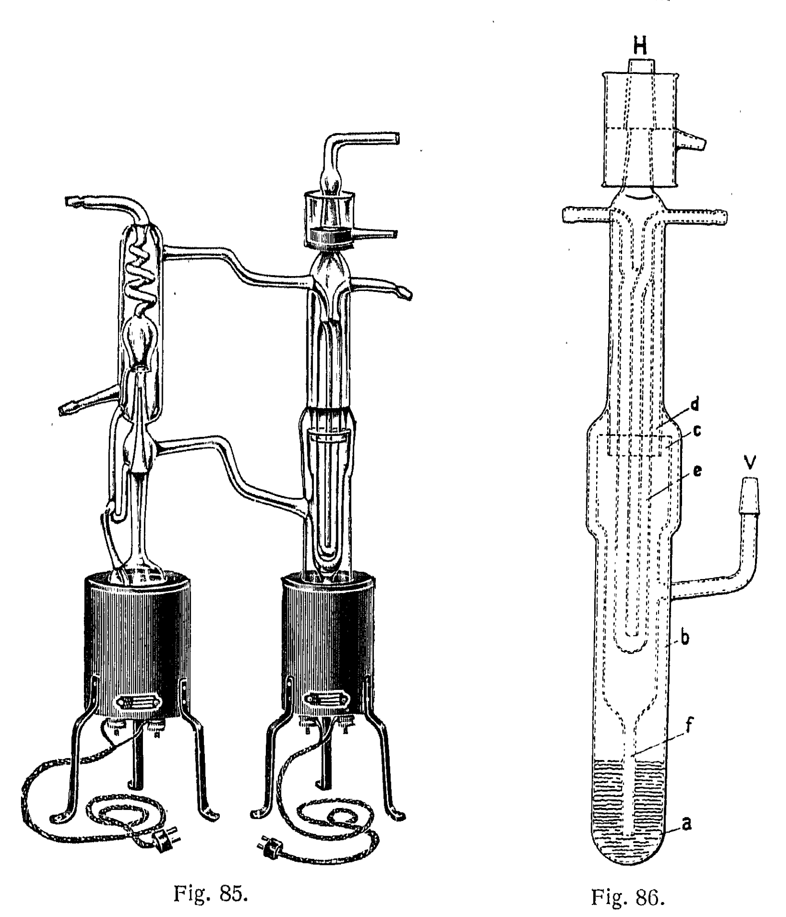


Fig. 85. Fig. 86.

Fig. 85. Pumpenaggregat von Hanff und Buest. In der linken Pumpe (vgl. Fig. 83) überwiegt die Strahlwirkung, in der rechten (vgl. Fig. 86) die Diffusionswirkung; das Aggregat vereinigt also beide und liefert auf diese Weise ein sehr hohes Endvakuum.

Fig. 86. Schematische Darstellung der K-Pumpe des Aggregates (Fig. 85).

Um ein für den Röntgenbetrieb brauchbares Hochvakuum zu erreichen, hat man zwei derartige Pumpen zu einem „Aggregat" hintereinanderzuschalten. Dies ist in den verschiedensten Weisen durchgeführt worden. Die Fig. 85 zeigt ein derartiges Aggregat, in welchem eine Hg-Dampfstrahlpumpe und eine sogenannte K-Pumpe hintereinandergeschaltet sind. Diese letztere ist in Fig. 86 schematisch dargestellt. Bei a verdampft Quecksilber und strömt über b zur ringförmigen Düse c, durch die es hindurchtritt und an e kondensiert. Dabei werden aus dem Hochvakuumraum d Gasmoleküle fortgeführt und in den Vorvakuumraum nach V gebracht. Das kondensierte Quecksilber strömt über f nach a zurück.

Eine Konstruktion, welche beide Pumpen in ein Gefäß zusammengefaßt enthält, ist die Stufenstrahlpumpe; sie besteht aus zwei übereinanderliegenden Strahlpumpen, von denen eine direkt an das Vorvakuum pumpt, während die andere als Vorvakuum bereits den Hochvakuumraum der ersten benutzt. Die Fig. 87 zeigt eine Ausführungsform dieses Gedankens, für welche als Material Quarz verwendet wurde. Diese Pumpe gestattet, vom Wasserstrahlvakuum direkt zu einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mm zu gelangen und besitzt eine sehr hohe Betriebssicherheit.[1]) Eine ähnliche Quarzpumpe, welche in

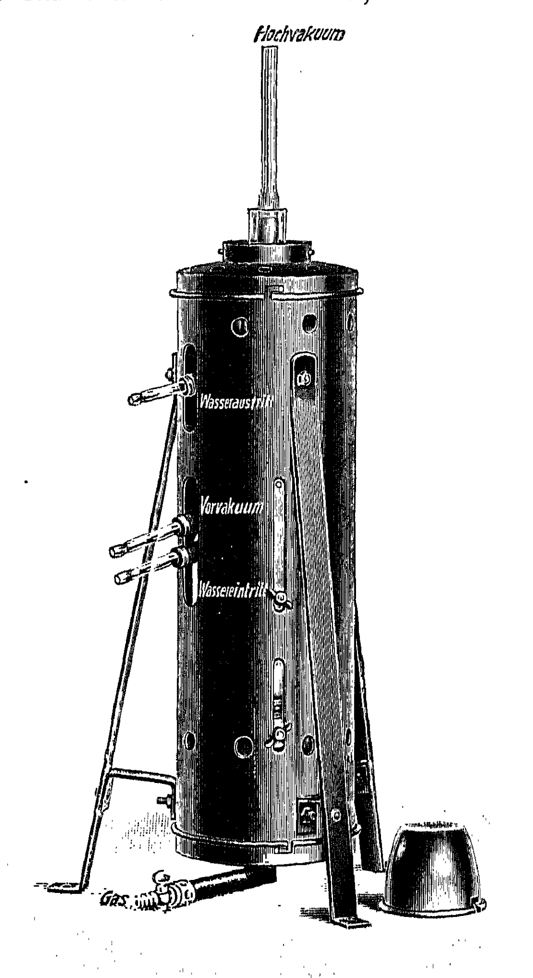


Fig. 87.
Stufenstrahlpumpe aus Quarz von Hanff und Buest.

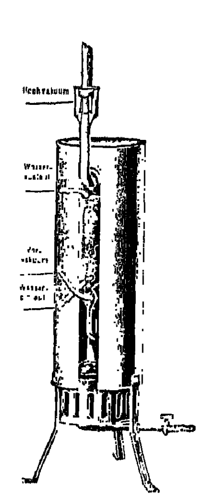


Fig. 88.
Diffusionspumpe aus Quarz von der Deutschen Quarzschmelze.

ihrer Konstruktion mehr an die Form Fig. 84 erinnert, zeigt die Fig. 88, welche ebenfalls, vom Wasserstrahlvakuum ausgehend, bis zu den niedrigsten Drucken pumpt, eine recht hohe Pumpgeschwindigkeit besitzt und außerordentlich betriebssicher ist. Bei allen Quarzpumpen kommt es im Laufe der Zeit vor,

[1]) Verfasser hat eine solche, von der Firma Hanff und Buest in Berlin gelieferte Pumpe einmal probeweise sechs Monate ohne jegliche Unterbrechung laufen lassen; sie hat diese Beanspruchung gut vertragen und das Grenzvakuum hatte sich nicht wesentlich geändert.

daß kleine Löcher oder Sprünge entstehen, durch welche so viel Luft eintritt, daß ein entsprechendes Vakuum nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Um diese oft recht schwer auffindbaren Undichtigkeiten rasch zu entdecken, empfiehlt es sich, die Pumpen abzunehmen, zu entleeren, völlig abzuschließen und an eine Druckluftleitung von etwa 1 Atmosphäre zu legen, oder noch besser mit Wasserstoff von diesem Druck zu füllen. Taucht man das Aggregat in ein Gefäß mit Wasser, so kann man auch noch kleinste Undichtigkeiten an den sich im Laufe der Zeit ($^1/_2$ Stunde) ansetzenden Luftblasen merken. Am häufigsten kommen kleine Sprünge wohl an den Quecksilbergefäßen vor, wo durch Siedeverzüge mechanische Erschütterungen von ziemlicher Heftigkeit eintreten können.[1]) Bei Röntgenbetrieben mit hohen Spannungen sind auch Durchschläge nicht selten, welche meist vom Kondensationsgefäß gegen das auf Erdpotential befindliche Kühlwasser erfolgen und die Pumpe unbrauchbar machen. Quarzpumpen sind in dieser Hinsicht mehr gefährdet als Glaspumpen, da Glas insbesondere bei hohen Temperaturen zu gut leitet, um bei den üblichen Spannungen durchschlagen zu werden.

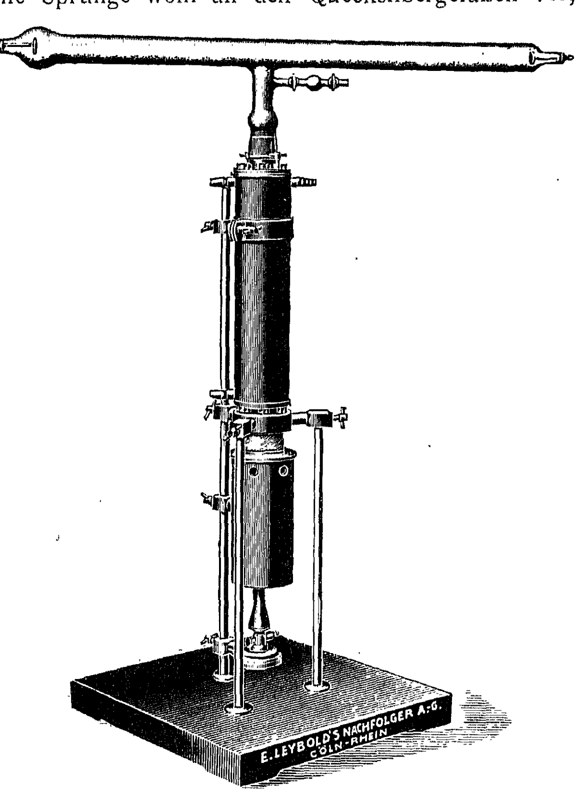


Fig. 89.
Stahlpumpe von E. Leybold nach Gaede. Vorvakuum: 12—16 mm Hg. Endvakuum 10^{-6}—10^{-7} mm Hg. Große Sauggeschwindigkeit.

Noch widerstandsfähiger als Quarzpumpen sind die Metallpumpen; diese sind ganz aus Stahl gebaut und haben infolge ihrer größeren Dimensionierung eine wesentlich höhere Pumpgeschwindigkeit als die Quarzpumpen; sie sind nicht ganz so leicht zu reinigen wie die letzteren, werden aber wohl dort, wo große Gasmengen dauernd rasch abgepumpt werden sollen, den Vorzug verdienen. Die Figuren 89, 90 und 91 zeigen drei Modelle, welche sich im Betrieb sehr gut bewährt haben.

In der folgenden Tabelle 2 sind die hauptsächlichsten Daten der wichtigsten Pumpentypen zusammengestellt. Die Zahlen der vierten Vertikalspalte geben die optimalen Leistungen an, können also nur unter günstigen Umständen erreicht werden.

Die mit einem Stern bezeichneten Typen sind für den Gebrauch bei Röntgenanlagen besonders empfehlenswert.

---

[1]) Die Siedeverzüge kann man fast völlig vermeiden, wenn man die Heizflamme so einstellt, daß auch nicht von Hg bedeckte Quarzteile geheizt werden. Diese geraten dann ins Glühen und von dort aus wird im Falle eines Siedeverzuges immer sehr rasch das Wiederaufkochen eingeleitet.

Tabell

Pumpe	Anfangsdruck	Erforderliche Vorpumpe	Grenzvakuum in mm	Saugleistung
1. Wasserstrahlpumpen*	760 mm	keine	10—20 mm (im Mittel 12)	verhältnismäßi klein, abhängi vom Wasserdru
2. Ölluftpumpen a) Gerykpumpe			$5 \cdot 10^{-2}$ (10^{-1})	größer als 1.
b) Gaede-Kolbenpumpe			$5 \cdot 10^{-5}$ (10^{-4})	kleiner als 2a)
c) Kapselpumpe*			$5 \cdot 10^{-2}$ (10^{-1})	größer als 2) (27,5 ccm/sec)
3. Quecksilberpumpen a) Geisslerpumpe			etwa 10^{-4}	abhängig vo der Hand-habung, kle
b) Töplerpumpe			etwa 10^{-5}	
c) Sprengelpumpe			etwa 10^{-5}	sehr klein
d) Schaukelpumpe	10—20 mm	1. oder 2.	etwa 10^{-4}	größer als 3a) bis 3c
e) Kaufmannpumpe			etwa 10^{-4}	
f) Gaedepumpe			etwa 10^{-5}	von 3. am größt
4. Molekularluftpumpe*	$5 \cdot 10^{-2}$ mm	2c) oder 3f) mit 1.	$2 \cdot 10^{-7}$ (10^{-8})	Max. 1400 ccm/sec
5. Quecksilberdampf-P. a) Volmer-D.-V.-P.	10—20 mm	1.	etwa 10^{-3}	etwas größer als 3f)
b) Diffusionspumpe	$5 \cdot 10^{-2}$ mm	3f) oder 5a)	$< 10^{-7}$	etwa 80 ccm/se
c) Crawfordpumpe	$5 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$			800 bis 1000 ccm/sec
d) Langmuirpumpe				1200 bis 2000 ccm/sec
e) Lichtbogenpumpe				1800 bis 3000 ccm/se
f) Gaede-Kondensationspumpe				
g) Scholz-Kondensationspumpe				Max. etwa 5000 ccm/se
h) Volmer-Kondensationspumpe				
6. Aggregate a) Volmeraggregate*	10—20 mm	1. oder 2.		nach Erreichung von 10^{-3} wie oben
b) Stufenstrahlpumpen*				
7. Stahlpumpe* nach Gaede	10—20 mm	1. oder 2.	$< 10^{-7}$	sehr groß; etw 10 mal so groß wie 5c)

nach A. GOETZ.

Tourenzahl pro Minute	Konstruktionsmerkmal	Wirkungsweise	Abhängigkeit der Sauggeschwindigkeit	Betriebsart
—	—	pumpt bis zum Dampfdruck des Wassers	vom Wasserdruck abhängig	selbsttätig
5—10	schädlicher Raum mit Öl gefüllt	gegen Wasserdampf sehr empfindlich	mit steigendem Vakuum sinkende Geschwindigkeit	Hand- oder Maschinenantrieb
	Unterteilung des Vakuums durch mehrere Kolben	Trennung von Wasser und Öl		
150	Abdichtung mit federnden Riegeln	entfernen keine leicht kondensierbaren Dämpfe		
—	Hahnsteuerung			Handbetrieb
—	selbsttätige Steuerung			
—	automatisch arbeitend			selbsttätig
etwa 30	Schaukelbewegung			Hand- oder Maschinenantrieb
	Förderschraube			
21	Kammersystem			
12 000	Ausnutzung der Molekularreibung	entfernt Dämpfe, schwere Gase schneller	Optimum bei $5 \cdot 10^{-3}$	Maschinenantrieb
—	Konische Düse	entfernen alle Gase u. Dämpfe, leichte Gase schneller	wie 2. und 3.	Heizung
—	Stahlspalt		unabhängig vom Vakuum, abhängig vom Vordruck und Hg-Temperatur	
—	Parallelstrahl durch Düsenform, Luftkühlung			
—	Zylinderdüse mit Wasserkühlung, Kondenswirkung			
—	do. aber Lichtbogenheizung			
—	Kondensation des Hg, z. T. im Hochvakuum			
—	do. durch konstruktive Vereinfachung			
—	do. durch Kondensation im Vorvakuum			
—	Kombination von 5 a) und 5 h)	wie bei 5., arbeiten selbsttätig	unterhalb 10^{-3} konstant	
—	dem Verdünnungsgrad angepaßte Strahlwirkung			
—	Stahlspalt	—	—	Heizung

Alles in allem kann man wohl sagen, daß durch den hohen Stand der heutigen Pumpentechnik die Vakuumfrage in Röntgendauerbetrieben fast völlig in den Hintergrund getreten ist und bei einiger Übung eigentlich keine ernstlichen experimentellen Schwierigkeiten mehr bereitet. Beim Aufbau der Vakuumanlage ist es hierbei von Vorteil, auf eine Reihe von Punkten zu achten, welche im folgenden kurz berührt werden sollen.

Bei Wasserstrahlpumpen sorge man stets für geradlinige, möglichst lange Fallstrecke des pumpenden Strahles; stellt man die Pumpe an, so ist der durch die Düse hindurchtretende Wasserstrahl reichlich mit Luft gemischt und hat ein milchiges Aussehen. Wenn man nun das Saugrohr der Pumpe luftdicht abschließt, verschwindet, von unten nach oben fortschreitend, die

Fig. 90.

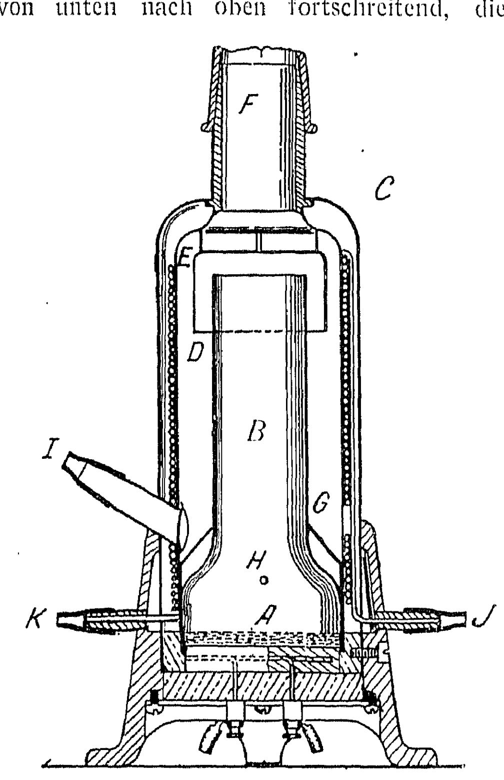


Fig. 91.

Fig. 90. Stahlpumpe von Arthur Pfeiffer nach STINTZING; Vorvakuum etwa 0,05 mm, Endvakuum etwa 10^{-6}—10^{-7} m[illegible]. [illegible] v_3 = Heizbrenner. b—b = Düse, c = Kondensationsraum, h = [illegible] [illegible]chvakuumschliff, g = Vorvakuumansatz, u_1 = Kühlungszufluß, u_2 = Kühlungsabfluß.

Fig. 91. Stahldiffusionspumpe nach LANGMUIR. A = Quecksilbervorrat, B = Steigrohr, D = Düse, F = Hochvakuum, I = Vorvakuum, J = Kühlung, K = Kühlung.

Luft allmählich aus dem Wasserstrahl und er wird bis zu einer bestimmten Stelle (vgl. etwa die schematische Figur 92) klar und durchsichtig; die Pumpe fördert eben jetzt keine oder nur wenig Luft. Man zeichnet sich diese Stelle an und hat dann eine sehr einfache Kontrolle über Undichtigkeiten in der

Vorvakuumleitung in dem Herabwandern der Stelle, an welcher der Wasserstrahl klar zu werden beginnt. Unmittelbar an das Saugrohr der Pumpe kommt ein Rückschlagventil, welches mittels eines dickwandigen Vakuumschlauches mit der Pumpe so verbunden wird, daß Glas an Glas stößt, wobei man als Schmiermittel zwischen Schlauch und Glas verdünnte Natronlauge oder Glyzerin verwenden kann. Auch wenn der Schlauch sehr streng paßt, ist es doch empfehlenswert, alle Verbindungsstellen durch Umwickeln mit Isolierband und Anpressen mit herumgewundenem dicken Draht abzudichten. Noch besser als Drahtligaturen sind breite Messinghülsen, welche durch Schrauben zusammengezogen werden können und den Schlauch längs einer Strecke von etwa 10—15 mm fest an die Glaswand pressen.

Vom Rückschlagventil führt eine Glasrohrleitung zu einer Absaugflasche, welche als Puffervolumen dient. Bei allen Vorvakuumleitungen mache man es sich zur Regel, nur an den Verbindungsstellen Gummischlauch zu verwenden und alle längeren Strecken durch Glas- oder Kupferrohr von etwa 8—10 mm lichter Weite zu überbrücken. Auch an den Verbindungsstellen trachte man stets, Glas an Glas oder Metall an Metall möglichst nahe heranzubringen; die Gummischlauchenden sollen hierbei mindestens 30—40 mm auf die Glasrohre hinaufgeschoben sein. Sorgfältig angelegte Vorvakuumleitungen haben den Vorteil, jahrelang völlig sicher zu funktionieren und ganz dicht zu halten.

Fig. 92.
Wasserstrahlpumpe.

Es ist eine alte Regel, daß Apparaturen um so besser und verläßlicher funktionieren, je einfacher sie sind. Man vermeide daher das Einbauen allzuvieler Abzweigungen und Hähne in eine Vakuumleitung. In der Vorvakuumleitung einer Röntgenanlage wird ein oben auf die Saugflasche aufgesetztes abgekürztes Manometer und ein an den Absaugstutzen angeschmolzener Dreiwegehahn völlig ausreichen; man hat damit die Möglichkeit, die Höhe des Vorvakuums dauernd zu kontrollieren, die Hochvakuumapparatur für sich abzuschließen und in die Wasserstrahlpumpe Luft einlassen zu können.

Von dieser Vorvakuumanlage geht man mit Glas- oder Kupferrohr zur Hochvakuumpumpe. Die Verbindung von hier zum Röntgenrohr wird entweder durch Glasrohr oder durch biegsame Tombackrohre vermittelt, welche vor Glas den Vorteil haben, nicht ganz starr zu sein. Der Schliff auf dem Hochvakuumtubus der Pumpe kann entweder mit Quecksilber gedichtet, oder — was vorteilhafter ist — mit nicht zu niedrig schmelzendem Marineleim, Pizein oder Siegellack festgekittet werden. Dies garantiert eine sehr dauerhafte, völlig vakuumdichte Verbindung und vermeidet den Nachteil, daß in dem warmen

Luftstrom oberhalb der Pumpe eine freie Quecksilberoberfläche sich befindet, von welcher stets nicht unbeträchtliche Mengen Quecksilber verdampfen.[1])

Beim Festkitten dieses Schliffes, welcher nicht drehbar zu sein braucht und für welchen daher keine weichbleibenden Fette verwendet zu werden brauchen, achte man darauf, daß nur etwa das unterste (breiteste) Drittel des Schliffes überhaupt mit dem Marineleim — oder Pizein — in Berührung kommt, und presse den noch warmen äußeren Schliffbestandteil so fest an den unteren an, daß die äußerste Zone des Dichtungsmittels in hellbrauner, durchsichtiger Lamelle zwischen den Glas- oder Quarzflächen erscheint. Derartig gedichtete Schliffe besitzen dann über dem stets gashaltigen Kitt noch einen etwa 20 mm hohen Ring von reiner Schliffdichtung (Fig. 93), welcher ein Hineindiffundieren von Gasen ins Vakuum nur sehr langsam gestattet. Man verwende überhaupt bei jeder Dichtung möglichst w e n i g Kitt.

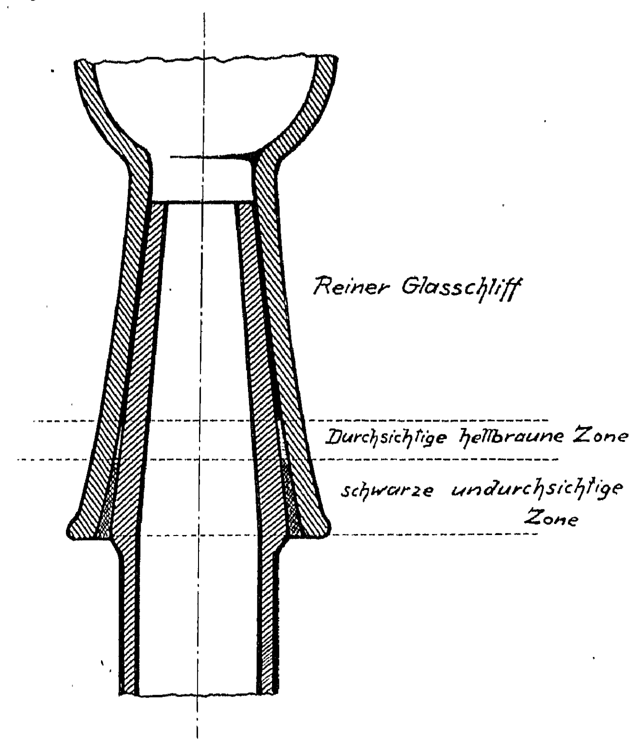


Fig. 93.
Mit Pizein gekitteter Hochvakuumschliff.

Bei Elektronenröhren ist es notwendig, unmittelbar nach der Pumpe ein Ausfriergefäß für die Hg-Dämpfe einzuschalten, da diese den Glühdraht rasch vernichten; hierbei ist es günstig, den Rohrquerschnitt nicht zu verkleinern und auch nicht viele scharfe Krümmungen in die Vakuumleitung hineinzubringen, da jede einzelne bei den großen freien Weglängen (10—100 mm) eine starke Herabsetzung der Pumpgeschwindigkeit zur Folge hat. Man verwendet am

[1]) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß fast jeder, der dauernd in Räumen arbeitet, in welchen sich freie Quecksilberoberflächen befinden, früher oder später Merkmale von Quecksilbervergiftung zeigt. Anfänglich macht sich Kopfweh und Müdigkeit sowie Zahnfleischbluten bemerkbar, während bei dauernder Einatmung von Hg-Dämpfen schließlich Gedächtnisstörungen und weitgehende Arbeitsunfähigkeit auftreten können. Gegenmittel: äußerste Vorsicht beim Hantieren mit Quecksilber, ständiges, ausgiebiges Lüften der Arbeitsräume.

besten Vorrichtungen von der Art der in Fig. 94a und b wiedergegebenen; der Abstand des Rohres *a* in Fig. 94a vom Boden des Gefäßes soll hierbei etwa 20—30 mm betragen. Wenn man mit flüssiger Luft kühlt, kann auf diese Weise aller Hg-Dampf ausfrieren, da die kritische Temperatur bei etwa —120° liegt und der Dampfdruck bei der Kühltemperatur von —176° nur etwa 10^{-20} mm beträgt. Bei Kühlung mit fester Kohlensäure, welche am besten in Aceton oder Amyläther gelöst wird,

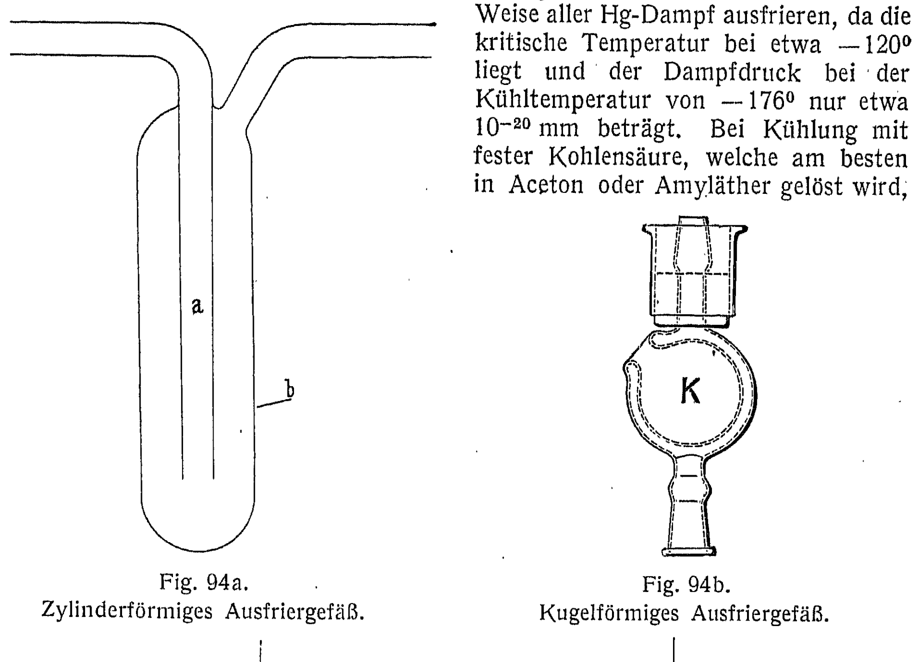


Fig. 94a. Zylinderförmiges Ausfriergefäß.

Fig. 94b. Kugelförmiges Ausfriergefäß.

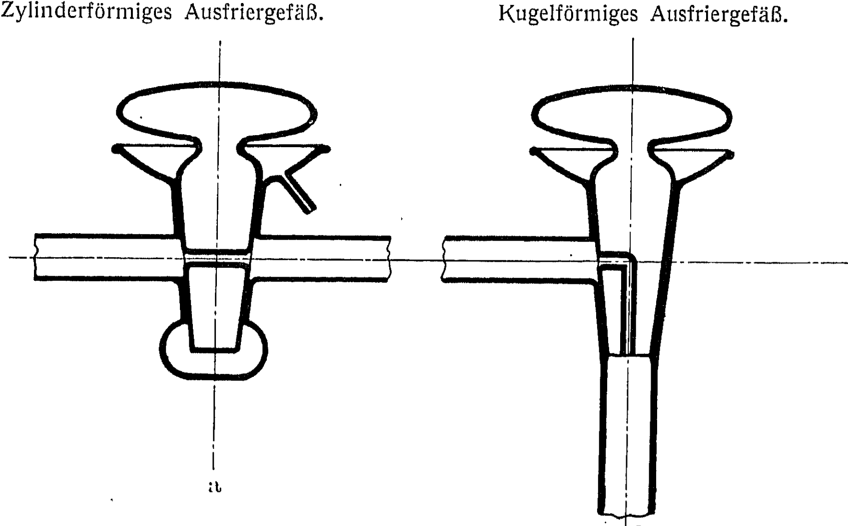


Fig. 95.
Vakuumhähne; das Ablaßrohr für das Dichtungsquecksilber in Fig. 95a soll womöglich am tiefsten Punkt der Mulde angebracht sein.

ist die Temperatur nur etwa —80° und die auf eine reine Glaswand auftreffenden Hg-Atome bleiben nur zum geringsten Teile haften. Sowie sich aber einmal ein Überzug von Hg gebildet hat, ist die Ausfrierwirkung quantitativ.

Vom Ausfriergefäß geht man zu einem Hochvakuumhahn, um das Rohr gegen die Pumpe abschließen zu können. Dieser muß eine genügend große Schliffläche haben, mindestens 8 mm Bohrung bei etwa 14 mm Kükendurchmesser, und muß mit einem weichen Gummifett gedichtet sein. Nach Eindrücken

des Kükens muß das Fett den Zwischenraum zwischen den Glaswänden völlig klar erfüllen und darf keine Schlieren bilden; auch hier trachte man mit möglichst wenig Fett auszukommen. Besonders vorteilhaft sind Hähne von den in Fig. 95a und b gezeichneten Formen, weil sie die Fläche, entlang welcher Außenluft eindringen kann, sehr herabsetzen und außerdem noch Hg-Dichtung gestatten; wenn sie sehr gut eingeschliffen sind, kann man sie auch ohne Kitt verwenden. Vom Vakuumhahn führt die Leitung zur Röntgenröhre, deren Verbindung mit der Hochvakuumapparatur weiter unten gelegentlich der Besprechung der einzelnen Röhrentypen behandelt werden soll. Die einzelnen Glasteile der Hochvakuumanlage müssen natürlich miteinander verschmolzen sein, jeglicher Gebrauch von Gummischläuchen ist fehlerhaft.

Zur Messung des erreichten Vakuums und zur Kontrolle der Dichtigkeit des Apparats verwendet man bei Ionenröhren die Hochspannungsanlage selbst: nach Anstellen der Pumpe muß in einiger Zeit das Rohr so weit evakuiert sein, daß es auch beim Anlegen höherer Spannungen (80000 Volt effektiv) vollkommen isoliert. Tut es dies, dann ist es für den Ionenrohrbetrieb geeignet und kann nach Einschalten der Luftzufuhr in Benutzung genommen werden. Anders ist es bei Elektronenrohren; hier muß man den Entgasungsvorgang des Glühdrahtes manometrisch verfolgen können und daher irgendeine Druckmeßvorrichtung in die Apparatur einbauen. Meist verwendet man hierzu ein Mac Leodsches Manometer, dessen Genauigkeit für die rein qualitativen Druckmessungen völlig ausreicht; man achte besonders auf Reinheit des verwendeten Quecksilbers.

Wenn man beim Aufbau einer Apparatur die hier angedeuteten Vorsichtsmaßregeln einhält, dann wird man wohl stets nach etwa einhalb- bis einstündigen Pumpen ein Vakuum erreicht haben, welches sich im Mac Leodschen Manometer nicht mehr messen läßt: Die Quecksilbersäule in der Kapillare schlägt an das obere Kapillarenende an und bleibt nach dem Senken des Niveaugefäßes noch einige Zeit dort „kleben". Wenn dies erreicht ist, schließt man die Apparatur von der Pumpe ab, läßt sie einige Zeit stehen und verfolgt mit dem Manometer die Druckzunahme mit der Zeit. Wenn diese 10^{-3} bis 10^{-4} mm pro Stunde nicht überschreitet, ist die Anlage genügend dicht und kann in Betrieb genommen werden.

Häufig ist dies jedoch nicht der Fall; dann befindet sich an irgendeiner Stelle eine Undichtigkeit, deren Auffinden oft eine mühselige Arbeit ist. Zunächst stellt man mit dem Manometer die Größe der Undichtigkeit fest: Je größer sie ist, um so leichter findet man sie. Dann beobachtet man genau alle von vornherein verdächtigen Stellen: Hähne, Schliffe, Kittungen, und setzt sie so gut instand, als es möglich ist. Wenn dies vergeblich geblieben ist, wende man sich den Stellen zu, an welchen Glasstücke miteinander verblasen sind. Man evakuiert die Apparatur und bestreicht die Verschmelzungen mit hochrot gefärbter Eosinlösung oder mit Tinte. Nach einiger Zeit wischt man die gefärbte Flüssigkeit wieder weg; wenn an der Stelle ein Loch ist, durch welches Luft einströmt, wird die Farblösung in dieses eingesaugt und es entsteht ein roter Punkt, welcher durch Abreiben der Glasoberfläche nicht entfernt werden kann.

Man kann auch die verdächtigen Stellen mit Seifenlösung bestreichen und dann das Einsaugen der Blasen beobachten. Eine schwach vergrößernde Lupe hilft hierbei oft sehr wesentlich. Eine andere Methode, kleine Undichtigkeiten zu finden, arbeitet mit Überdruck von innen: Man bringt die Apparatur mit der Preßluftleitung in Verbindung (etwa 1,5 bis 2 Atm.) und leuchtet mit einer ganz kleinen Flamme die fraglichen Stellen ab; nicht allzu kleine Löcher findet man hier bei durch das Auftreten einer kleinen Stichflamme. Die besten Chancen, auch ganz kleine Undichtigkeiten zu entdecken, hat man

wenn man den kritischen Teil des Apparates in Wasser tauchen kann. Wenn man hierbei lange genug wartet, wird man an den undichten Stellen stets Luftbläschen angesetzt finden. Auch mit der Elektrode eines kleinen Teslaapparates kann man die Teile der Apparatur abtasten; wenn ein Loch da ist, geht die Entladung funkenartig durch dieses hindurch.

Alle hier aufgezählten Methoden können aber nur dann erfolgreich sein, wenn sie mit viel Aufmerksamkeit und Geduld angewendet werden und besonders die letztere Eigenschaft ist eines der wichtigsten Hilfsmittel beim Aufbau und Betrieb komplizierter Hochvakuumanlagen.

2. Offene Ionenrohre.

Wie die Erzeugung von Röntgenstrahlen in Ionenrohren erfolgt, ist schon in dem einleitenden Abschnitt kurz angedeutet worden; hier sollen die wichtigsten Einzelheiten der Elektronenerzeugung an der Kathode nachgetragen und ihr Einfluß auf die Röhrenkonstruktion geschildert werden.

Die Art der Elektronenauslösung hängt von zahlreichen Faktoren ab: von der Spannung, vom Druck, von der Natur des die Röhre erfüllenden Gases, von der Form, der Größe und besonders vom Material der Kathode. Wenn ein Ion mit großer Geschwindigkeit auf die Oberfläche der Kathode trifft, schlägt es aus den ihm entgegenstehenden Atomen die am lockersten gebundenen Elektronen heraus. Unter dem Einfluß der negativen Aufladung der Kathode werden diese die Metalloberfläche zum Teil fast genau senkrecht verlassen, nämlich dann, wenn eine besondere Eigengeschwindigkeit nicht vorhanden gewesen ist; ein Teil der Kathodenstrahlen wird hingegen ziemlich diffus den der Kathode benachbarten Raum durchfliegen; diese diffusen Kathodenstrahlen, welche zum großen Teil die der Kathode benachbarten Wandteile der Röhre treffen, an ihnen neuerlich Elektronen auslösen und dadurch auf den Gasinhalt der Röhre ionisierend wirken, sind es in erster Linie, welche die weiteren für das Funktionieren des Rohres nötigen Ionen erzeugen und an den Wänden in der Umgebung der Kathode Fluoreszenz hervorrufen. Das senkrecht aus der Kathode austretende Elektronenbündel pflanzt sich entlang der Achse der Kathode geradlinig fort und erzeugt beim Aufprallen auf die Antikathode die Röntgenstrahlen.

Die Geschwindigkeit, welche ein positives Ion mindestens haben muß, um aus dem Kathodenmaterial ein Elektron loszureißen, hängt von der Elektronenaffinität der die Kathode bildenden Atome ab und wird um so kleiner, je größer die Masse des stoßenden Ions und je elektropositiver das Kathodenmaterial ist. Die Tabelle 3 zeigt die relativen Geschwindigkeiten, welche bei Sauerstoffüllung des Rohres nötig sind, um an verschiedenen Kathoden denselben Effekt bezüglich Elektronenauslösung hervorzurufen; für Pt ist die Zahl 100 angenommen. Man wird also aus diesem Grunde für die Kathode eines der ganz rechts stehenden Elemente wählen, von welchen technisch am ehesten Mg und Al in Betracht kommen.

Tabelle 3.

Pt	Au	Cu	Fe	Zn	Al	Mg	Na	K
100	80	77	65	58	51	45	50	44

Es ist aber noch eine andere Erscheinung zu berücksichtigen, welche die Wahl des Kathodenmaterials mitbestimmt: die Zerstäubung der Elektroden. Der Aufprall der positiven Ionen löst an der Kathode nicht nur Elektronen aus, sondern reißt auch kleine materielle Teilchen von ihr weg, welche negative Ladung tragen und sich daher an den positiv geladenen Glas- oder Metallwänden niederschlagen.

Dieser Effekt ist um so deutlicher zu beobachten, je größer die Masse der Ionen ist und je höhere Geschwindigkeit sie beim Durchlaufen des Potentialgefälles erreichen; aus diesem Grunde sind schwere Gase — Quecksilberdampf, Fettdämpfe — auch in Ionenröhren von unangenehmen Folgen. Wie die Mengen der unter bestimmten Verhältnissen in gleichen Zeiten zerstäubten Substanz sich bei verschiedenen Materialien verhalten, zeigt die Tabelle 4; Palladium wurde als Bezugssubstanz gewählt, sein Gewichtsverlust betrug 100.

Tabelle 4.

Pd	100	Cu	37
Au	92	Cd	31
Ag	76	Ni	10
Pb	69	Ir	10
Sn	52	Fe	.5
Zn + Cu	47	Al	0
Pt	40	Mg	0

Auch hier erweisen sich also Al und Mg als die geeignetsten Substanzen; man verwendet wegen der leichten Bearbeitbarkeit meist Al als Kathodenmaterial. Wie die Zerstäubung mit abnehmendem Gasdruck zunimmt, zeigen für einige wichtige Substanzen die Kurven der Fig. 96; sie steigen bei ganz geringen Drucken — hartem Rohrbetrieb — sehr stark an.

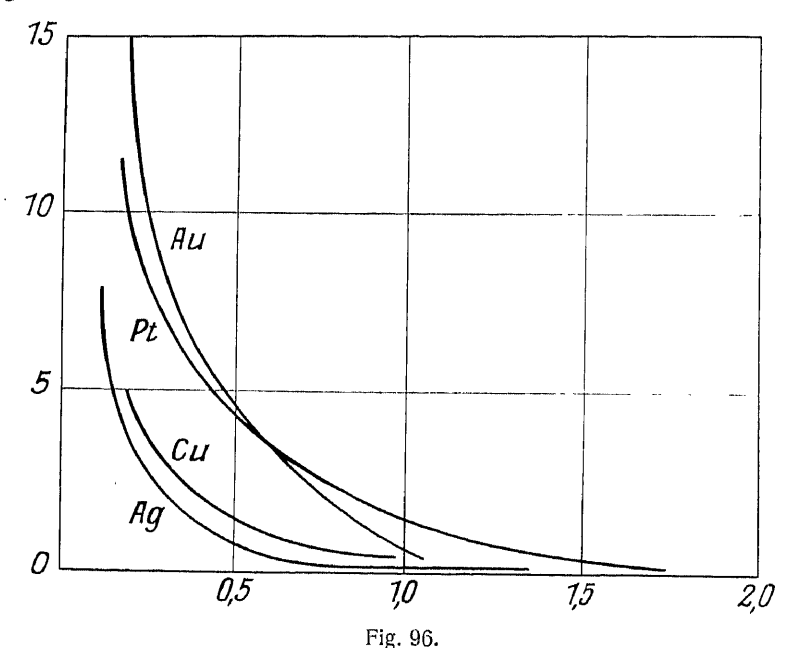


Fig. 96.
Auf der Abszisse sind die Gewichtsabnahmen für gleiche Zeiten in mg; auf der Ordinate die Drucke in 10^{-3} mm aufgetragen.

Die Kathode wird meist konkav gewählt, mit einem Krümmungsradius von 40—80 mm. Hierdurch werden die Kathodenstrahlen in einem Brennpunkt konzentriert und gehen nach dessen Passieren wieder auseinander. Wenn der Kathodenfall größer wird, vereinigen sich die Strahlen bereits vor dem geometrischen Brennpunkt des Hohlspiegels und bleiben nachher ein ziemlich paralleles Bündel; es ist in diesem Falle am günstigsten, die Antikathode etwa

20 mm unterhalb des Brennpunktes anzubringen, wie dies die Fig. 97 zeigt; geht man tiefer, so verliert man infolge der immer noch vorhandenen Divergenz der Kathodenstrahlen an Intensität.

Wesentlich für eine optimale Ausbeute von Röntgenstrahlen ist auch die richtige Einzentrierung des Kathodenspiegels, welche dann erreicht ist, wenn die optische Achse des Aluminiumhohlspiegels mit der Rohrachse übereinstimmt, also die Mitte der Antikathode trifft. Diese Zentrierung muß man beim Auswechseln des Porzellanisolators neu vornehmen, da die einzelnen Isolatoren einander nie so genau gleichen, daß eine Aufrechterhaltung dieser ziemlich empfindlichen Justierung gewährleistet wäre. Wie man hierbei die Zentrierung des Spiegels durchführen kann, zeigt die Fig. 98. Man läßt ein paralleles Lichtbündel an einem Spiegel in die Röhre hineinreflektiert werden und so auf die Kathode paralleles Licht auffallen. Durch ein kleines Loch beobachtet man die Kathode, deren richtige Stellung dann erreicht ist, wenn der ganze Spiegel gleichmäßig hell erscheint und keine radialen Spiegelungsfiguren mehr zeigt. Man kann zwecks genauerer Justierung des Kathodenspiegels zu seiner Befestigung am Isolator eine Vorrichtung benutzen, wie sie in Fig. 99 wiedergegeben ist; die drei Stellschrauben *S* gestatten eine Feinverstellung des Spiegels und ein Festklemmen desselben in jeder Lage; nach der Einstellung werden die Fugen mit Pizein verstrichen und die Zentrierung nachher nochmals kontrolliert.

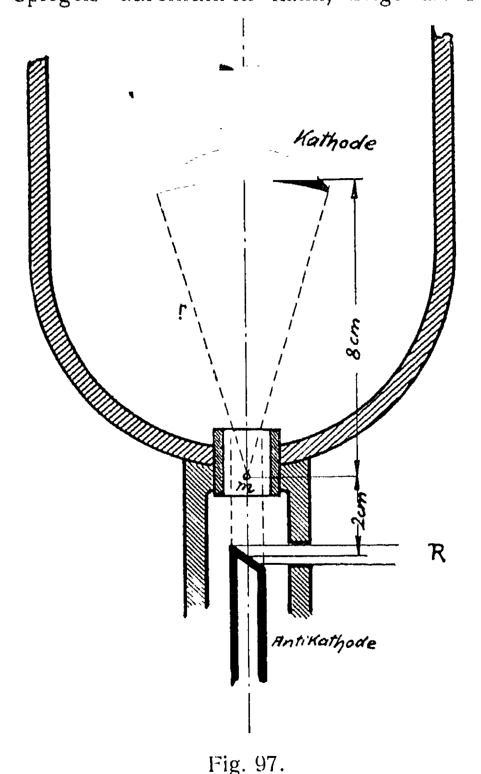


Fig. 97.

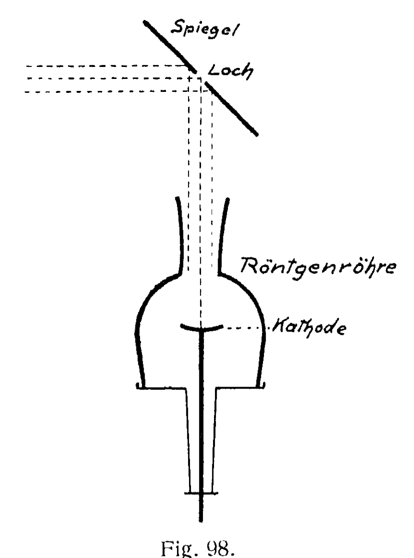


Fig. 98.
Zentrierung des Kathodenspiegels im Rohr.

Im Laufe des Betriebes merkt man häufig, daß nach mehreren Wochen die Intensität der Strahlen nachzulassen beginnt; dies hat seinen Grund in einer durch die Zerstäubung bedingten Veränderung der Kathodenoberfläche. Wenn sie vorher glatt gewesen ist, so zeigt sie jetzt in der Mitte eine kraterartige Einsenkung, welche sich schließlich zu einem durch den Kathodenboden gehenden Loche vertieft (vgl. Fig. 100). Das hierdurch notwendig gewordene Auswechseln der Kathode ist so ziemlich die einzige unvermeidliche Unterbrechung im Betrieb offener Ionenröhren. Die Fig. 101 zeigt die richtige Lagerung der Kathode im

Inneren des Rohres; es ist sehr vorteilhaft, die Kanten des Porzellanisolators, der die Kathode trägt, ein wenig über diese hinausragen zu lassen, da sonst unter Umständen ein Lichtbogen zwischen Kathode und Röhrenwand auftreten kann, wenn das Rohr während des Betriebes plötzlich undicht wird; auch geht erfahrungsgemäß die Zerstäubung dann weniger rasch vor sich.

Fig. 99.
Justierungsvorrichtung für den Kathodenspiegel.

Bei stärkeren Belastungen — über 4 Milliampere bei 35000 Volt — ist es für störungsfreien Dauerbetrieb nötig, die Kathode zu kühlen, was auf die verschiedensten Arten erfolgen kann. Zunächst kann man die Kathode über die Kühlung an die Wasserleitung legen, also erden, und durch lange Rohrleitungen dafür sorgen, daß die abfließende Energie nicht ins Gewicht fällt. Dies geht aber nur bei niedrigen Spannungen; verwendet man mehr als 35000 Volt, so beträgt der Verlust immerhin schon 30% der Betriebsenergie des Röntgenrohres. Sehr bequem und auch bei hohen Strom- und S[illegible] ausreichend ist es, wenn man durch eine kontinuierlich [illegible] Kühlflüssigkeit durch die Kathode hindurchschickt; man kann dabei die Leitung und die ganze Kühlanlage ohne Gefahr berühren und vermeidet das Vorhanden-

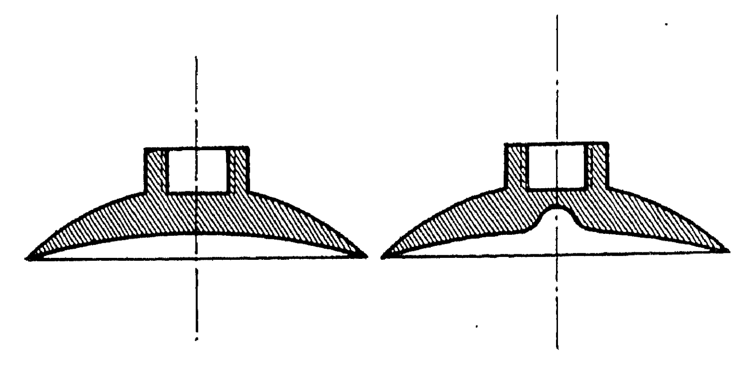


Fig. 100.
Veränderung der Kathode durch langdauernden Betrieb. Links neu, rechts nach mehreren Wochen.

sein größerer, auf Hochspannung befindlicher Körper. Wenn dies letztere nicht stört, kann man auch einfach Wasser aus einer isoliert aufgestellten Flasche in eine andere isolierte Flasche fließen lassen. Für höhere Spannungen ist eine Vorrichtung empfehlenswert, welche für medizinische Zwecke technisch her-

gestellt und in den Handel gebracht wird. Ein Motor ist durch eine isolierende Welle mit einer kleinen Kapselpumpe und einem Ventilatorflügelrad verbunden, welche er gleichzeitig antreibt. Das Wasser wird aus der Kathodenleitung in einen Rippenkühler gesaugt, der durch den Propeller gekühlt ist, und nachher wieder in die Kathode zurückgepumpt.

Ein weiterer wichtiger Punkt des Rohres ist die Antikathode; sie muß möglichst leicht auswechselbar sein und sehr intensive Kühlung gestatten. Es ist daher gut, zu ihrer Einführung einen möglichst langen flachen Konus zu verwenden, welcher mit Ramsayfett

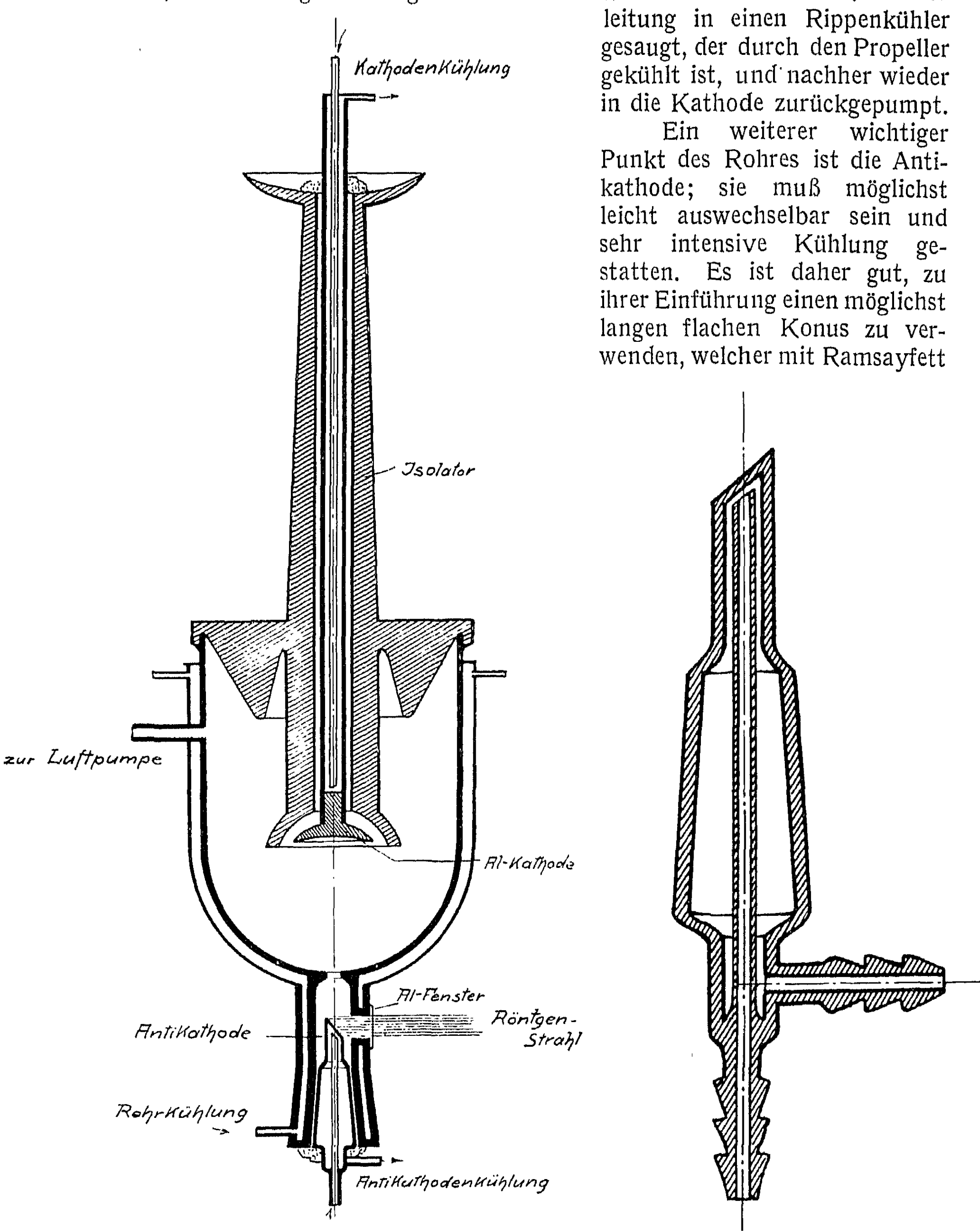


Fig. 101. Ionenrohr nach Hadding mit richtig gelagerter Kathode.

Fig. 102. Antikathode mit Kühlrohren.

oder wenig Pizein gedichtet, vollkommen abschließt. Zum Zwecke intensiver Kühlung werden die Wände dünn gehalten und die Einführung der Kühlrohre geschieht so, wie Fig. 102 es zeigt; hierdurch wird die erhitzte Fläche immer mit kaltem Wasser kräftig bespült. Bei Stromstärken von 15—20 Milliampere

und Spannungen von nicht über 60000 Volt effektiv bleiben derartig ausgestattete Antikathoden sehr lange verwendbar, der Brennfleck äußert sich auf ihnen nur als eine unwesentlich aufgerauhte Stelle und wird jedenfalls nicht so tief in das Metall eingebrannt, daß Absorptionsverluste der abgehenden Röntgenstrahlen auftreten würden. Ebenso wie die Antikathode muß auch der ganze mit ihr verbundene metallische Rohrmantel intensiv gekühlt werden, was keinerlei Schwierigkeiten bietet, da er meist auf Erdpotential liegt.

Die Röntgenstrahlen werden dem Rohre am besten durch mehrere Aluminiumfenster entnommen, bei deren Konstruktion die folgenden Punkte zu Schwierigkeiten Anlaß geben können. Es ist vorteilhaft, mit den Fenstern möglichst nahe an die Antikathode zu gehen, um einen möglichst großen Divergenzwinkel des austretenden Bündels und eine möglichst gute Intensität zu erreichen. Eine Grenze wird diesem Bestreben dadurch gesetzt, daß von der Antikathode Sekundärelektronen und gestreute Kathodenstrahlen ausgehen, welche die Aluminiumfenster treffen und sie erhitzen; es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, die Fenster durch eigens in den Mantel eingebohrte Kühlgänge besonders intensiv zu kühlen. Zum Abdichten der Al-Folien kann man entweder Pizein verwenden, wobei es wesentlich ist, daß man beim Aufkleben die ganze metallische Röhrenwandung genügend erhitzt und auf die Abwesenheit von Feuchtigkeit peinlich achtet, oder man kann, wenn genügend große, ebene Auflageflächen in die Röhrenwand eingefräßt sind, auch lediglich Ramsayfett zur Dichtung nehmen.

Als Durchmesser der Fensteröffnung sind 4—6 mm recht geeignete Maße, da sich hierbei noch sicher der ganze Brennfleck der Antikathode auf die Fensterfläche projiziert und andererseits gewalzte Al-Folie von 0,007—0,015 mm Dicke genügende Festigkeit besitzt, um derartige Öffnungen zu verschließen. Besonders empfindlich sind Al-Fenster gegen Quecksilberdämpfe, durch welche sie rasch zerstört werden und gegen Hochfrequenzfunken, die bei Verwendung mechanischer Gleichrichter häufig zwischen Röntgenrohr und Aufnahmsapparat überspringen und ganz kleine Löcher in die Fenster reißen. Man kann aber etwa entstandene kleine Undichtigkeiten sehr häufig durch Überstreichen des Fensters mit dünnem Zaponlack auf längere Zeit abdichten. Als Zahl der Fenster hat sich drei am besten bewährt, deren Achsen unter Winkeln von etwa 70° gegeneinander geneigt sind; man erhält so genügend Platz für die Aufstellung der Aufnahmsapparate und hat an den seitlichen Fenstern eine noch nicht zu schräge Aufsicht auf die Antikathode. Andere Materialien als Al (besonders Acetylzellulose, Zellophan usw.) sind ebenfalls versuchsweise — besonders für weichere Strahlung im Bereich von 2,2—3 Å — verwendet worden, haben sich aber im Dauerbetrieb nicht genügend bewährt; sehr gut hingegen eignet sich Beryllium.

Der tubusartige Ansatz der Fig. 101 führt zur Hochvakuumpumpe; als Verbindungsmittel eignet sich am besten Pizein oder Marineleim. Beim Auftragen dieser Kitte müssen die Metallteile stets heißer sein als der auf sie kommende Kitt; man erhitzt zuerst Glas und Metallrohr, steckt sie ineinander und bestreicht sodann die Fuge mit warmgemachtem Pizein, welches auf das heiße Metall vorzüglich aufrinnt; wenn der Pizeinwulst halbweich geworden ist, knetet man ihn mit den Fingerspitzen fest in alle vorhandenen Ritzen hinein, läßt erkalten und „glasiert" dann mit einer kleinen Stichflamme die Oberfläche des Kittes, bis sie völlig glatt liegt und bis das Pizein sowohl auf das Glas als auch auf das Metall als ganz dünne hellbraune Lamelle aufgelaufen ist. Feuchtigkeit, Staub und Fett müssen vorher sauber entfernt werden.

An den anderen Tubus des Rohres (Fig. 105) schließt man die Lufteinlaßvorrichtung an, welche in verschiedener Weise konstruiert werden kann. Für den aufsichtslosen Dauerbetrieb haben sich die folgenden Ausführungsformen als recht brauchbar erwiesen. Man schließt an die Röntgenröhre vermittelst eines langen

Glasrohres eine 10—20 cm lange, äußerst feine Kapillare an, welche mit einem Vorvakuum von etwa 2 Liter Volumen in Verbindung steht. Dieses Vorvakuum wieder kann sowohl mit Luft gefüllt, als auch mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert werden. Die Länge und der Querschnit der Kapillare sind so zu wählen, daß nach Inbetriebsetzung der Hochvakuumpumpe bei einem Druck

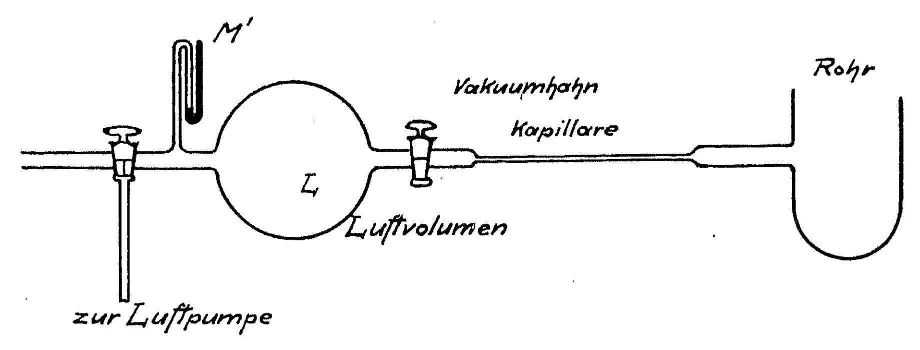


Fig. 103.
Schematische Darstellung einer Lufteinlaßvorrichtung mit Kapillare.

von 15 mm im Vorvakuum *L* (Fig. 103) das Rohr gegen die Betriebsspannung von 50000 Volt völlig isoliert; wenn man nun in *L* langsam Luft einläßt, wird in einem bestimmten Augenblick der Stromdurchgang durch das Rohr einsetzen. Nun schließt man das Vorvakuum ab, korrigiert etwa zu viel eingelassene Luft mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe und kann die Anlage dann in diesem Zustand mehrere Stunden ohne Aufsicht lassen; innerhalb dieser Zeit vermindert sich der Druck in *L* ein wenig und muß von Zeit zu Zeit wieder auf die alte Höhe gebracht werden.

Man kann auch das Rohr direkt mit Hilfe eines Hahnes an das Vorvakuum *L* anschließen, in den man mit einem Glasmesser eine kurze Kapillare eingeritzt hat, wie dies bei dem Azotometer der PREGLschen Mikrostickstoffbestimmung üblich ist (Fig. 104). Man hat hierdurch eine Kapillare zur Verfügung, deren Länge durch Drehen des Hahnes variabel ist; bei einem bestimmten Druck im Vorvakuum (etwa 50 mm) kann man leicht eine Hahnstellung finden, welche einen Betrieb von gewünschter Härte gestattet. Wenn der Druck im Vorvakuum hoch gewählt wird (150—200 mm), dauert es bis zu 10 Stunden, ehe eine Neuregulierung des Vorvakuumdruckes infolge zunehmender Röhrenhärte nötig wird.

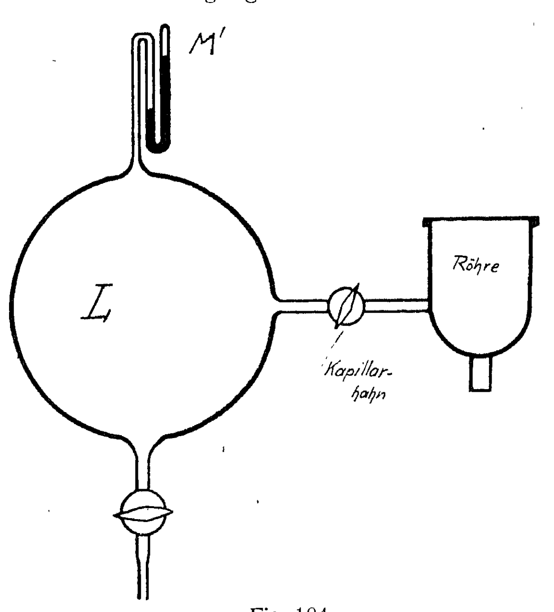


Fig. 104.
Schematische Darstellung einer Lufteinlaßvorrichtung mit Kapillarhahn.

Endlich sind auch metallene Lufteinlaßvorrichtungen konstruiert worden, welche das Vakuum des Rohres direkt gegen die Atmosphäre abschließen; ihre Einstellung ist ziemlich empfindlich und daher nicht ganz leicht zu erreichen. Sind sie aber einmal eingestellt, dann ist eine weitere Regulierung überhaupt nicht mehr nötig, solange die Pumpe sich in ihrer Sauggeschwindigkeit nicht ändert und solange die Einlaßvorrichtung nicht verstopft wird. Bei einiger Übung ist es aber mit jeder dieser Regulierungsvorrichtungen möglich, den Betrieb offener Ionenrohre so weit zu stabilisieren, daß man ihn über Nacht ohne Beaufsichtigung laufen lassen kann.

Die Fig. 105 zeigt ein Anordnungsschema für eine derartige Anlage ohne die elektrische Einrichtung. Von der Vorpumpe geht man über ein Rückschlagventil R und ein Puffervolumen P in die Hochvakuumpumpe, deren Hochvakuumseite zunächst mit dem Ausfriergefäß K verbunden ist und dann zu dem Rohr R führt. Das Ausfrieren des Hg-Dampfes ist beim Ionenrohrbetrieb nicht unbedingt nötig, besonders dann nicht, wenn man an Stelle des Ausfriergefäßes ein Volumen von etwa 1 Liter zwischen Pumpe und Rohr schaltet. Hier wird auch ein wesentlicher Teil der Hg-Dämpfe zurückgehalten und das große

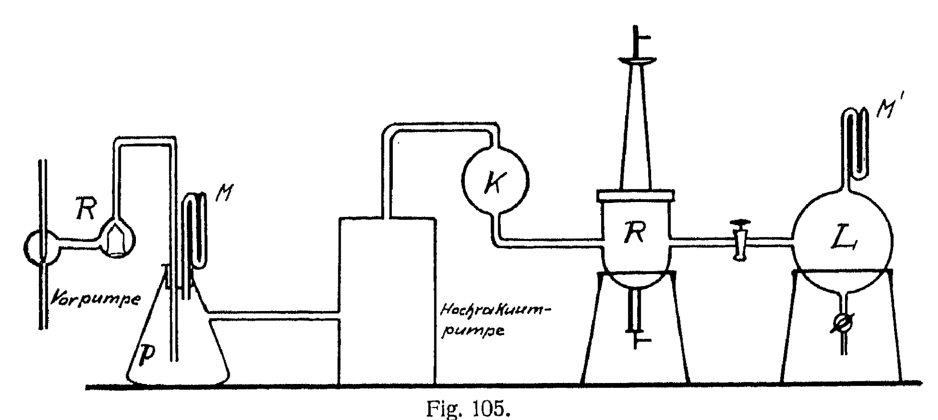


Fig. 105.
Schematische Darstellung einer vollständigen Apparatur.

Volumen hat außerdem den Vorteil, kleine Druckschwankungen im Rohr abzudämpfen und den Betrieb sehr zu stabilisieren. Vom Rohr geht man direkt zur Lufteinlaßvorrichtung L, welche räumlich beliebig weit vom Rohr angebracht werden kann, also z. B. auch in einem benachbarten Raume, von dem aus man dann den Betrieb, ohne Betreten des Röntgenzimmers, regelt.

Nun noch einiges über die Art und Weise, wie man beim Inbetriebsetzen einer Anlage zweckmäßig verfährt.

Man stellt zunächst die Vorpumpe an und wartet, bis der Druck im Vorvakuum am Manometer M (Fig. 105) etwa 20 mm erreicht hat; dann dreht man die Kühlung der Hochvakuumpumpe auf, zündet die letztere an und öffnet den Hahn zum Röntgenrohr und zum Lufteinlaßvolumen L; nach einiger Zeit (etwa 15—20 Minuten) ist der ganze Apparat leergepumpt und man kann auf dem Manometer M' keinen meßbaren Druck mehr ablesen. Man schließt jetzt den Hahn zwischen Pumpe und Rohr, stellt die Pumpen ab und läßt die Apparatur einige Stunden (am besten über Nacht) stehen; wenn sich in dieser Zeit der Hg-Stand in M' nicht merklich geändert hat, ist die Anlage gebrauchsfertig. Man schließt nun den Kapillarhahn, stellt die Pumpen an, öffnet nach einiger Zeit den Hahn zwischen Rohr und Pumpe und dreht beide Rohrkühlungen (Kathode und Antikathode) auf. Nunmehr legt man eine Spannung von etwa 30000 Volt effektiv an das Rohr, welches dabei ganz stromlos bleiben

muß und steigert die Spannung langsam bis etwa 60000 Volt effektiv. Wenn das Rohr auch jetzt noch vollkommen isoliert, ist es genügend leergepumpt und man kann mit dem Betrieb beginnen.

Hierzu geht man zunächst am besten mit der Spannung wieder auf etwa 40000 Volt effektiv herunter, läßt in das Vorvakuum L 20—30 mm Luft ein und regelt jetzt den Zustrom durch Drehen des Kapillarhahnes so lange, bis das Milliamperemeter ausschlägt. Wenn man eine Kapillare als Einlaßvorrichtung benutzt, hat man die Luft ganz langsam in den Ballon L einströmen zu lassen, bis ebenfalls Stromdurchgang einsetzt. Nun überläßt man das Rohr einige Zeit (10—15 Minuten) sich selbst, damit durch die hindurchgehende Entladung die an den Röhrenwandungen noch angesammelten Gasreste vertrieben werden. Während dieser ersten Zeit ist auch der Betrieb meist sehr instabil und sprunghaft. Wenn er gleichmäßig geworden ist, stellt man nun durch Feinregulierung des Kapillarhahnes oder durch genaues Einstellen des Vakuums in L die gewünschte Härte des Betriebes ein. Welche Drucke bei verschiedenen Gasfüllungen hierbei im Rohre herrschen müssen, zeigt die Tabelle 5; die Drucke sind in 10^{-3} mm Hg angegeben.

Tabelle 5.

Betriebsart	H_2	He	O_2	Luft	CO_2	A
Weicher Betrieb: 20000—30000 Volt effektiv	20,7	38,0	6,6	11,6	7,4	11,6
Mittlere Härte: 30000—50000 Volt effektiv	11,2	22,5	4,8	6,2	5,0	6,6
Harter Betrieb: 50000—80000 Volt effektiv	6,8	11,0	3,4	4,2	3,6	4,0

In der ersten Stunde wird der Betrieb stets etwas schwankend sein und nicht ganz ohne Aufsicht gelassen werden dürfen, da immer noch Gasreste von den Wänden des Rohres losgeschlagen werden. Dies hat ein plötzliches Weichwerden und demzufolge einen hohen Stromdurchgang zur Folge; gleichzeitig sinkt die Spannung an den Rohrenden unter Umständen so stark, daß die Ausbeute an charakteristischer Strahlung sehr vermindert wird. Man drosselt in diesem Falle die Luftzufuhr ein wenig und stellt dadurch die gewünschte Härte wieder her. Wenn dann die Gasquelle im Rohre nach einigen Minuten erschöpft ist, steigt die Spannung plötzlich stark an und das Rohr wird hart, was man durch Vergrößerung der Luftzufuhr ausgleicht.

Man kann dieses „Reinigen“ der Rohrwände dadurch beschleunigen, daß man die erste Zeit das Rohr wesentlich stärker belastet, als es während des Dauerbetriebes beabsichtigt ist und auf die Strahlung während dieser kurzen Zeit verzichtet; dieses Trainieren dauert etwa eine halbe Stunde. Wenn man dann zum normalen Betrieb übergeht, ist er meistens schon so konstant, daß man nur jede zweite bis dritte Stunde zu regulieren braucht. Gelegentlich dieser Regulierungen ist es zweckmäßig, den Druck im Vorvakuum L stetig zu vergrößern, daß er schließlich auf etwa 10 cm ansteigt. Hierbei wird die Funktion der Anlage immer stabiler und kann immer länger (zuletzt 8 bis 10 Stunden) ohne Aufsicht gelassen werden. Die Belastung in bezug auf Stromstärke wird zwischen 10 und 20 Milliampere schwanken und sich in den meisten Fällen nach der Leistungsfähigkeit des zur Verfügung stehenden Transformators richten; die effektive Spannung soll etwa die fünffache Anregungsspannung der verwendeten charakteristischen Strahlung betragen, wird also zwischen 30000 und 50000 Volt liegen, wenn man Strahlungen von 1,5—2,2 Å Wellenlänge verwendet. Die Tabelle 6 enthält die gebräuchlichsten Antikathodenmaterialien dieses Bereiches nebst ihren Anregungsspannungen. Bei Titanstrahlung macht sich die Absorption im Aluminiumfenster bereits stark

merkbar; man muß hier die dünnsten Al-Folien verwenden, welche noch genügend widerstandsfähig sind (etwa 0,005—0,007 mm) und verkleinert zu diesem Zwecke am besten den Durchmesser des Fensters durch ein eingesetztes Rohr auf etwa 3 mm oder nimmt, was sich sehr gut bewährt, an Stelle von Al-Folie ein dünnes Berylliumblech (0,1—0,2 mm).

Tabelle 6.

Material	Wellenlänge der $K\alpha$-Linie	Anregungsspannung in Volt
Zn	1,437 Å.	9650
Cu	1,541	8860
Ni	1,658	8290
Co	1,789	7710
Fe	1,936	7100
Cr	2,289	5980
Ti	2,746	4950

Neben ihrer praktischen Unverwüstlichkeit haben die eben beschriebenen Metallrohre den Vorteil, daß sie Röntgenstrahlen nur an ganz bestimmten Orten austreten lassen und daher den Schutz vor der Strahlung sehr erleichtern. Wenn die Außenwand des Kühlmantels mit 0,8 mm Bleiblech belegt ist, dringen aus dem Rohre fast gar keine Röntgenstrahlen durch die Wände heraus, so daß man lediglich die Fenster und ihre Umgebung sorgfältig gegen Sekundärstrahlung abzuschirmen braucht.

Auf alle Fälle ist es ratsam, sich von der Intensität der diffusen Röntgenstrahlung im Arbeitsraum dadurch ein Bild zu machen, daß man eine photographische Platte, welche zum Teil mit Bleifolie bedeckt ist, in schwarzes Papier gewickelt neben die Apparatur legt und nach ein bis zwei Tagen entwickelt. Wie weit man selbst im Laufe längerer Zeit von diffuser Strahlung getroffen wird, kann man leicht prüfen. Man steckt hierzu in die Brusttasche des Laboratoriumsmantels einen Filmstreifen, der mit durchlöcherter Bleifolie umwickelt und dann von schwarzem Papier geschützt ist und entwickelt ihn nach mehreren Wochen. An der Schwärzung der von Blei nicht bedeckten Stellen kann man dann sehen, wieviel Strahlung während dieser Zeit in Summa den Film und daher auch den Körper getroffen hat. Es ist wohl empfehlenswert, solche Probestreifen dauernd bei sich zu tragen und darauf zu achten, daß die Schwärzungen auch nach ein bis zwei Wochen noch schwach bleiben. Als Regel kann in allen Fällen gelten, daß man sich nur die unbedingt nötige Zeit in dem Raume aufhalten soll, in welchem das Röntgenrohr steht. Schon aus diesem Grunde ist es bequem, das Funktionieren der Apparatur möglichst zu stabilisieren.

Die Belichtungszeiten, welche bei Verwendung der beschriebenen Metallionenröhren notwendig sind, hängen natürlich noch sehr von der Art der verwendeten Spannungsquelle und der gerade notwendigen Aufnahmstechnik ab. Als Beispiel sei erwähnt, daß Pulveraufnahmen schwach absorbierender Substanzen (Al, organische Körper usw.) bei etwa 3—5° Divergenz des herausgeblendeten Bündels und 60 mm Kameradurchmesser mit Cu–K-Strahlung unter Verwendung mechanisch gleichgerichteter einphasiger Hochspannung von 50000 Volt effektiv mit einer Stromstärke von 15 Milliampere in etwa 2 Stunden so weit exponiert sind, daß diejenigen Linien, welche etwa 0,01—0,008 der Intensität der stärksten Linien besitzen, gerade noch vermeßbar sind, so daß man einen meßbaren Intensitätsbereich von zwei bis zweieinhalb Zehnerpotenzen bei der Auswertung zur Verfügung hat. Dies ist bei Kristallstrukturbestimmungen eine im allgemeinen ausreichende Exposition. Genauere Angaben über Expositionsverhältnisse werden gelegentlich der Behandlung der einzelnen Verwendungsarten der Röntgenstrahlung noch gemacht werden.

3. Offene Elektronenrohre.

Auch bei diesen Rohren ist das Hauptaugenmerk auf die richtige Funktion der Kathode zu legen, welche hier wohl immer aus Wolframdraht bestehen wird. Diese Wahl ist in erster Linie durch seinen hohen Schmelzpunkt (etwa 3300° C) und niedrigen Dampfdruck begründet, welcher dieses Material vor anderen gelegentlich verwendeten Substanzen (Osmium, Tantal, Molybdän, Platin usw.) auszeichnet. Bezüglich der Ergiebigkeit an emittierten Elektronen steht es nämlich nicht an erster Stelle, wie die nachstehende Tabelle 7 zeigt, in welcher für verschiedene Elemente die Elektronenemissionen bei 1700° C miteinander verglichen sind; die dritte Spalte enthält die Konstante d der RICHARDSONschen Gleichung.

Tabelle 7.

Substanz	Elektronenemission pro qcm bei 1700° C gemessen durch die Stromstärke in Milliampere	d
Pt	0,6	$80 \cdot 10^3$
W.	3	55
Ta	7	50
Mo	13	50
C	1	32

Diese Gleichung gibt den formelmäßigen Zusammenhang zwischen der Zahl (N) der pro Quadratzentimeter der Oberfläche austretenden Elektronen und der Temperatur (T) des Glühdrahtes

$$N = CT^2 e^{-\frac{d}{T}},$$

wobei C und d Konstante sind, welche das Material charakterisieren.

Die am Glühdraht „verdampfenden“ Elektronen werden nun von der angelegten Spannung weggeführt; ist die letztere so groß, daß sämtliche Elektronen, welche aus dem Glühdraht heraustreten, sich am Elektrizitätstransport beteiligen, so ist der Zustand der Sättigung in bezug auf die Spannung erreicht und ein weiteres Steigern der Spannung hat auf die im Rohre herrschende Stromstärke keinen Einfluß mehr, wohl aber ist es von großem Einfluß, wenn man die Heizstromstärke vergrößert, da hierdurch mehr Elektronen geliefert werden und der Kathodenstrom, dessen Intensität durch die Anzahl der pro Sekunde entstehenden Elektronen bedingt ist, sofort zunimmt.

Wenn hingegen die angelegte Spannung so klein ist, daß sie nicht alle vom Glühdraht gelieferten Elektronen fortzuführen vermag, wird ein weiteres Steigern der Drahttemperatur von keinem Einfluß auf den Strom im Röntgenrohr sein, sondern es wird nur das Herausbilden einer negativen Raumladung zur Folge haben; der Elektronenstrom erreicht also auch hier einen Sättigungswert (in bezug auf die Zahl der vorhandenen Elektronen, also in bezug auf die Temperatur des Drahtes), welcher von der Spannung zwischen den Elektroden abhängt. Steigert man diese Spannung, so tritt sofort Zunahme der Stromstärke ein.

Es gibt also zwei Grenzzustände: Bei dem einen sind so viele Elektronen da, daß nicht alle abgeführt werden können, die Temperatur des Glühdrahtes ist also für die angewendete Spannung zu hoch; man kann sie in einem gewissen Bereich verändern, ohne die Stromstärke dadurch herabzusetzen, der Strom ist unabhängig von der Temperatur. Bei dem anderen ist die Spannung für die angewendete Heizstromstärke zu hoch, man kann sie herab-

setzen, ohne die Stromstärke im Rohre zu beeinflussen, der Strom ist unabhängig von der Spannung. Es gibt also bei einem Elektronenrohr Gebiete, in welchen man Strom und Spannung in der Röhre unabhängig voneinander regulieren kann. Die Fig. 106 zeigt z. B., wie bei konstant gehaltener Spannung die Stärke des Elektronenstroms sich als Funktion des Heizstroms bzw. als Funktion der Glühdrahttemperatur verhält; man sieht, daß in dem Gebiet zwischen 2000° und 2200° eine sehr starke Abhängigkeit vorhanden ist; man kann also in diesem Gebiet den Strom unabhängig von der Spannung bloß durch Verändern von T variieren. Die Temperatur darüber hinaus zu steigern, hat keinen Sinn und würde nur auf die Lebensdauer des Glühdrahtes schädlich einwirken.

Die Fig. 107 hingegen zeigt, wie bei konstant gehaltenem Heizstrom die Elektronenstromstärke als Funktion der Spannung variiert; dort, wo die Kurve horizontal verläuft, hört die Abhängigkeit fast völlig auf und man kann in diesem Gebiete die Spannung unabhängig von der Stromstärke verändern. Dieses Verhalten bietet den Ionenrohren gegenüber den Vorteil größerer Freiheit im Regulieren des Betriebes.

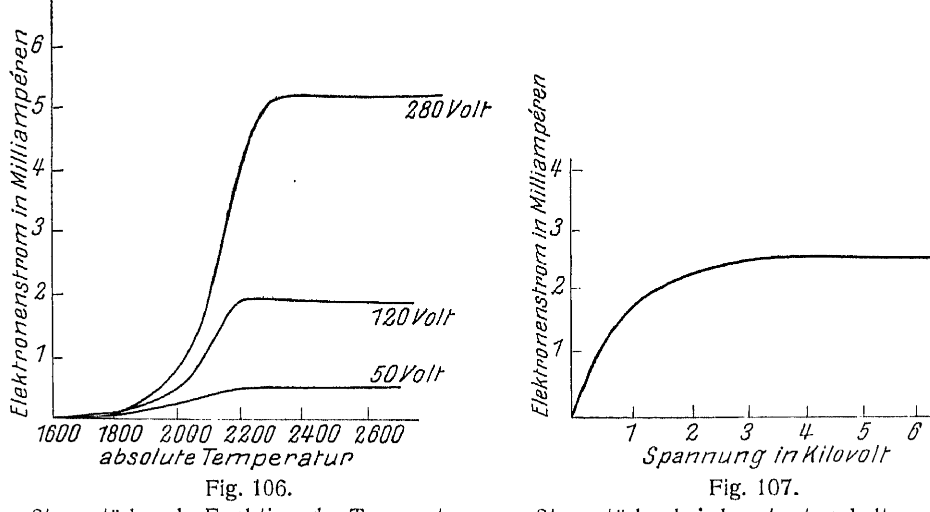


Fig. 106.
Stromstärke als Funktion der Temperatur des Glühdrahtes bei konstant gehaltener Spannung $(i)_V = f(T)$.

Fig. 107.
Stromstärke bei konstant gehaltenem Heizstrom als Funktion der angelegten Spannung $(i)_T = \varphi(V)$.

Der Glühdraht ist der empfindlichste Punkt des Elektronenrohrs; ihm muß man ganz besondere Sorgfalt zuwenden. Man kann die Wolframspiralen leicht selbst herstellen, achte jedoch hierbei darauf, daß keine eckigen Büge eintreten, sondern der Draht, dessen Stärke meist zwischen 0,2 und 0,5 mm schwankt, überall gleichmäßig gekrümmt sei, da an kantigen Stellen erhöhte Elektronenemission und baldige Zerstörung des Glühdrahtes einsetzt. Der Durchmesser des Drahtes ist maßgebend für die maximale zulässige Temperatur und bestimmt somit gleichzeitig die mit Hilfe dieses Drahtes erreichbaren Elektronenstromstärken.

In Fig. 108 sind einige Kurven zur Darstellung der hier herrschenden Verhältnisse gezeichnet. Als Abszissen sind die Durchmesser des Wolframdrahtes in Millimetern aufgetragen; die Kurve 1 bedeutet diejenige Temperatur, welche für einen Draht von dem herausgegriffenen Durchmesser gerade noch möglich ist, ohne seine Lebensdauer stark herabzusetzen; für diese Kurve gilt als Maßstab die auf der rechten Seite der Figur angebrachte Temperaturskala.

Die Kurve 2 zeigt die Stromstärken in Ampere, welche für den herausgegriffenen Drahtdurchmesser nötig sind, um ihm gerade die zulässige Höchsttemperatur zu erteilen; der Maßstab ist auf der linken Seite unter 2 angegeben. Die Kurve 3 endlich zeigt die Milliamperes Elektronenstrom, welche ein derartiger Glühdraht pro cm Länge bei Anlegung entsprechend hoher Spannung (also im Sättigungsgebiet der Spannung) liefert. Man kann dieser Figur z. B. entnehmen, daß ein Glühdraht von 0,25 mm Durchmesser mit etwa 5 Ampere geheizt werden muß und hierbei pro Zentimeter Länge einen Strom von 80 Milliampere liefern kann. Die Verhältnisse hängen natürlich auch noch von der Art des speziell verwendeten Wolframdrahtes ab, sind also von Material zu Material noch variabel, was aber keine sehr wesentlichen Verschiebungen der Kurven zur Folge haben dürfte.

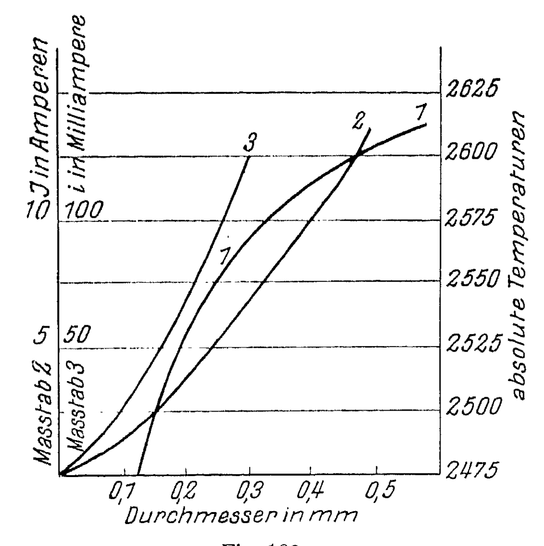


Fig. 108.
Die Erklärung der Figur findet sich im Texte.

Ehe man das Elektronenrohr in Betrieb nehmen kann, muß es vollkommen gasfrei sein. Wenn dies auch vor dem Anstellen des Glühdrahtes der Fall war, so zeigt sich doch stets nach dem Anheizen ein Druck von einigen Tausendstel Millimeter; dies kommt daher, weil sowohl der stark erhitzte Glühdraht, als auch die ihm benachbarten Rohrteile Gas abgeben. Man kann diese Entgasung dadurch beschleunigen, daß man im Anfang den Glühdraht etwas stärker heizt, als man es später — bei Einschalten der Hochspannung — zu tun beabsichtigt; wenn man dann, vor Inbetriebsetzung des Rohres, mit dem Glühstrom heruntergeht, wird man fast stets eine reine Elektronenentladung bekommen.

Die den Glühdraht verlassenden Elektronen müssen zu einem Kathodenstrahlbündel von geeigneter Form vereinigt werden, wie dies in den Ionenrohren durch Verwendung einer hohlspiegelförmigen Kathode geschieht. Man erreicht dies hier dadurch, daß man den Glühdraht mit einer zylinderförmigen oder konischen Blende umgibt, wie dies schematisch in Fig. 109 dargestellt ist. Die Schärfe des Brennfleckes auf der Antikathode hängt sehr wesentlich von der Form dieser „Blende", sowie von der Entfernung Kathode–Antikathode ab. Es ist nicht günstig, wenn der Brennfleck allzu scharf ist, also etwa weniger als 1 mm Durchmesser hat, da hierbei die Antikathode an der betreffenden Stelle rasch zerstört wird. Im Falle kreisförmigen Brennfleckes ist ein Durchmesser von etwa 2 mm recht geeignet, während im Falle strichförmigen Brennfleckes die Länge des Striches etwa 4—5, seine Breite aber etwa 1 mm betragen soll. Diese Brennfleckgrößen kann man erhalten, wenn man einen Elektrodenabstand von 20—30 mm wählt und die entlang eines Gewindes verschiebbare Kathodenblende in richtiger Weise einstellt.

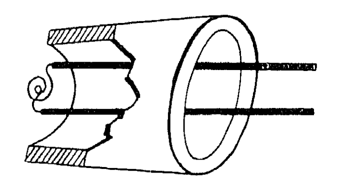


Fig. 109.
Schematische Darstellung einer schwach konischen Elektronenblende an der Kathode eines Coolidgerohres.

Da an der Kathode eines Elektronenrohres viel Wärme entwickelt wird, ist es nötig, für eine energische Kühlung zu sorgen; dies ist sehr leicht, da man die Rohre meist so baut, daß die Kathode leitend mit der Rohrwandung verbunden ist, während die Antikathode isoliert eingeführt wird. Fig. 110 zeigt eine Elektronenrohrtype, welche sich gut bewährt hat. Die Antikathode A_1 ist durch eine Glaskugel R mit Hilfe des Schliffes A_3 isoliert mit dem Rohrkörper A_4 verbunden. Bei der Dichtung dieses Schliffes, welcher dem empfindlichen Wolframdraht sehr nahe liegt, muß man besonders darauf achten, nur die unbedingt nötigen Mengen Kitt anzuwenden. Der Rohrmantel A_4 selbst ist am besten aus Stahl gedreht oder aus geschmiedetem Material zu fertigen, da Gußmaterial porös ist und während des Betriebes Gasreste abgibt, welche

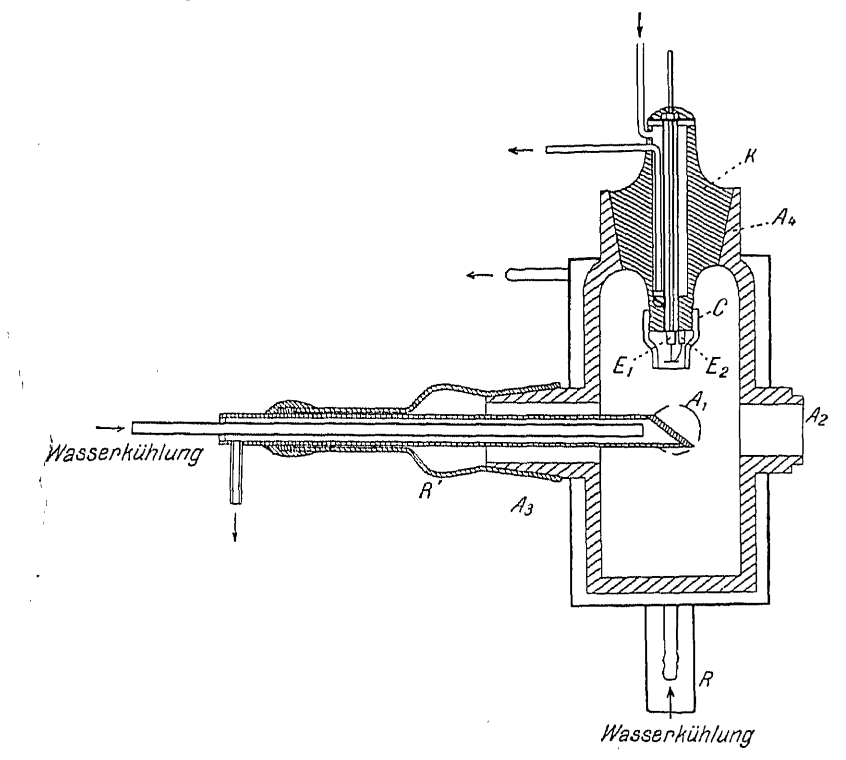


Fig. 110.
Elektronenröhre mit geerdeter Kathode.

den Glühdraht schädigen. Die Kathode K ist ebenfalls mit einem gut passenden Schliff einzuführen, welcher sorgsam verkittet werden muß, E_1 und E_2 sind die Stromzuführungen zum Glühdraht, C ist die Elektronenblende; A_2 zeigt eines der Fenster, von welchen man am besten ebenfalls drei verwendet. Die Antikathode muß wie beim Ionenrohr kräftig gekühlt werden. Da sie bei diesem Rohr hoch aufgeladen ist, muß die Kühlanlage isoliert sein. Alle übrigen Teile der Apparatur können dieselben sein, wie beim Betrieb mit Ionenrohr, nur ist hier ein Ausfriergefäß für die Hg-Dämpfe unbedingt nötig; die Lufteinlaßvorrichtung bleibt weg. Es ist bei Elektronenrohren auch zu empfehlen, ein MAC LEODsches Manometer in die Anlage einzubauen.

Zum Betrieb wird zunächst das Rohr leergepumpt, bis das Quecksilber im Manometer „klebt". Dann stellt man die Kathodenkühlung zunächst ganz schwach an und beginnt den Glühdraht zu erhitzen. Sofort zeigen sich im Manometer

Drucke von etwa 0,005—0,01 mm; nun wartet man, bis der Druck wieder auf 10^{-4} mm gesunken ist und erhöht dann den Heizstrom. Hierbei wird der Schliff K und auch die Rohrwand in der Nähe der Kathode warm; man treibt diese Erwärmung soweit es möglich ist, ohne die Pizeindichtungen zu gefährden, und fährt mit dem Entgasen so lange fort, bis bei einem höheren Heizstrom als man zu verwenden gedenkt, der Druck nicht größer als $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ mm ist. Wenn man z. B. mit 4,5 Ampere Heizstrom arbeiten will, muß man bis 5 Ampere entgasen.

Wie lange diese Entgasung dauert, das hängt sehr von der Sauberkeit aller im Inneren des Rohres befindlichen Metallteile ab. Wenn auf der Kathode nur geringe — vom Finger oder vom Schliff herrührende — Spuren von Fett vorhanden sind, kann sich diese Zeit sehr verlängern. Im Durchschnitt wird man wohl mit etwa 45 Minuten rechnen müssen, doch kann dann, wenn die Oberfläche des Rohres durch längeren Gebrauch schon entgast ist und sehr guter Wolframdraht zur Verfügung steht, die Entgasung auch schon in 15—20 Minuten beendet sein. Es hängt übrigens auch sehr von der zu verwendenden Betriebsspannung ab, ob ein Rohr bereits genug entgast ist oder nicht; eine Röhre, welche für einen Betrieb mit 20000 Volt bereits „trainiert" ist, wird beim Anlegen von 60000 Volt noch häufig Ionenentladungen zeigen.

Es ist nicht günstig, das Tempo der Entgasung zu forcieren, indem man bis zu höheren Drucken geht; das Vakuum soll womöglich $8 \cdot 10^{-3}$ nicht überschreiten, besonders dann nicht, wenn der Wolframdraht schon weißglühend ist, da er bei dieser Temperatur gegen Gase recht empfindlich ist. Besonders Wasserdampf wirkt sehr schädlich, was dadurch zustande kommen soll, daß die auf den weißglühenden Draht treffenden Wassermolekeln eine thermische Dissoziation erleiden. Der hierbei naszierende Sauerstoff bildet mit dem Metall Wolframtrioxyd, dessen Dampfdruck den des Wolframs erheblich übersteigt. Das Oxyd verdampft daher und schlägt sich an den Röhrenwandungen nieder. Hier soll es von den bei der Dissoziation des Wassers am Glühdraht entstandenen H-Atomen getroffen werden, da die letzteren den großen Abstand Kathode—Wand infolge des niedrigen Druckes ohne Zusammenstoß durchfliegen können, und von ihnen unter Wasserbildung wieder zum Metall reduziert werden. Hierdurch findet ein Transport des Wolframs vom Glühdraht zur Wand statt, ohne daß die Wassermenge sich dabei vermindert.

Wenn die Entgasung beendet ist, geht man mit dem Glühstrom von 5 Ampere auf 4,5 herunter und dreht die Kathoden- und Rohrmantelkühlung kräftig auf, so daß sich alles ganz kalt anfühlt. Hierbei wird der Druck meist bis auf weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ fallen; das Rohr ist jetzt betriebsfertig. Man stellt die Antikathodenkühlung an, schaltet die Hochspannung ein und reguliert den Glühstrom, bis man die gewünschte Milliamperezahl hat.[1])

Die Stromleitung im Rohre muß ohne jegliche Leuchterscheinung erfolgen und eine in den Stromkreis eingeschaltete Glimmlampe darf den Stromdurchgang nur in der einen Richtung anzeigen. Im Laufe der Zeit zerstäubt aber doch eine gewisse Menge des Glühdrahtes und schlägt sich auf der gekühlten Antikathode und Röhrenwand nieder. Dies hat zwei unangenehme Folgen. Zunächst enthält die von der Antikathode ausgehende Strahlung neben den charakteristischen Linien des Antikathodenmaterials selbst noch die Linien des Wolframs, unter

---

[1]) Verfasser hat Gelegenheit gehabt, Rohre von der oben beschriebenen Type bei 60000 Volt Effektivspannung mit 15 Milliampere täglich 12—14 Stunden ohne Unterbrechung zu betreiben. Gut behandelte Glühdrähte hielten hierbei bis zu 6 Wochen, d. h. 500 Brennstunden, aus. Die Konstanz derartiger Betriebe ist sehr gut; abgesehen von [illegible] im Netzstrom bleibt die Stromstärke wohl auf 1% konstant. Da [illegible] Ausfrieren hier fast unbedingt nötig ist, kommt der Betrieb ceteris paribus wesentlich teurer als der Betrieb mit Ionenröhren.

Umständen auch des Molybdäns, denn auch die aus Molybdän bestehenden Stützen des Glühdrahtes zerstäuben ziemlich stark. Bei Kristallgitterbestimmungen kann diese Komplexität des Primärlichtes recht störend sein, wenn man monochromatische Methoden verwendet; man kann daher Antikathoden nur bis zu einem bestimmten Zeitpunkt verwenden und muß die von ihnen ausgehende Strahlung hier und da mit einem Spektrometer auf ihre Zusammensetzung prüfen. Die Tabelle 8 enthält die Wellenlängen der wichtigsten „parasitären" Linien, welche bei der Verwendung von Elektronenröhren auftreten:

Tabelle 8.

Wellenlänge in Ångström	Emittierend. Element	Bezeichnung der Linie	Bemerkung
0,184 0,208	W W	$K\beta_1$ $K\alpha_1$	Nur bei Betrieb mit mehr als 80000 Volt effektiv; stammen von der Zerstäubung des Glühdrahtes.
0,630 0,708	Mo Mo	$K\beta_1$ $K\alpha_1$	Meist sehr schwach; β-Linie fast niemals sichtbar.
1,292 1,432	Zn Zn	$K\beta_1$ $K\alpha_1$	Nur bei Verwendung von Messing als Rohrwandung; stammt von Zink her, welches auf die Antikathode überdestilliert.
1,095 1,241 1,279 1,473	W W W W	$L\gamma_1$ $L\beta_2$ $L\beta_1$ $L\alpha_1$	Am intensivsten bei Metallröhren; werden bei Glasröhren fast ganz von der Wand des Rohres absorbiert.

Beim Betrieb von Ionenröhren treten außer den hier aufgezählten auch noch manchmal die Linien

$$\lambda = 1{,}240 \quad \text{Hg } L\alpha_1$$
$$\lambda = 1{,}048 \quad \text{Hg } L\beta_1$$
$$\lambda = 0{,}896 \quad \text{Hg } L\gamma_1$$

auf; sie stammen von Quecksilber, das infolge Fehlens eines Ausfriergefäßes aus der Pumpe ins Rohr destilliert.

Die andere Folge der Zerstäubung ist, daß sich die Al-Fenster allmählich mit einer dünnen Wolframschicht belegen und dadurch undurchlässiger werden, denn die Halbwertsdicke von W für Cu-Strahlung beträgt nur etwa 0,001 mm.

Die Fig. 111 zeigt eine andere Ausführungsform, welche einen strichförmigen Brennfleck besitzt und sich daher besonders gut für Spektralaufnahmen eignet. Besondere Aufmerksamkeit erfordert dieses Rohr während des Betriebes deshalb, weil diejenigen Kathodenstrahlen, welche an der Anode vorbeifliegen, die Wandung des Glasisolators treffen und unter Umständen so stark erhitzen, daß sie springt. Eine andere Konstruktion ist in Fig. 112 dargestellt; das Rohr sowie die ganze übrige Apparatur besteht hier aus Quarz. *P* ist eine Diffusionspumpe aus Quarz, *N* ein Gefäß, in welchem die Hg-Dämpfe ausgefroren werden; *J* stellt die Vakuummeßanlage dar, *D* ist ein Ansatzgefäß mit einer Trockensubstanz und *V* der Schliff, an welchem das Röntgenrohr selbst angesetzt ist. Die Konstruktion dieses Rohres ist wohl aus der Zeichnung selbst sowie aus der beigefügten Erklärung hinreichend ersichtlich. Außer diesen allgemein verwendbaren Typen gibt es noch eine Reihe von Sonderkonstruktionen, welche gelegentlich der speziellen Anwendungen der Röntgenstrahlen noch erwähnt werden sollen.

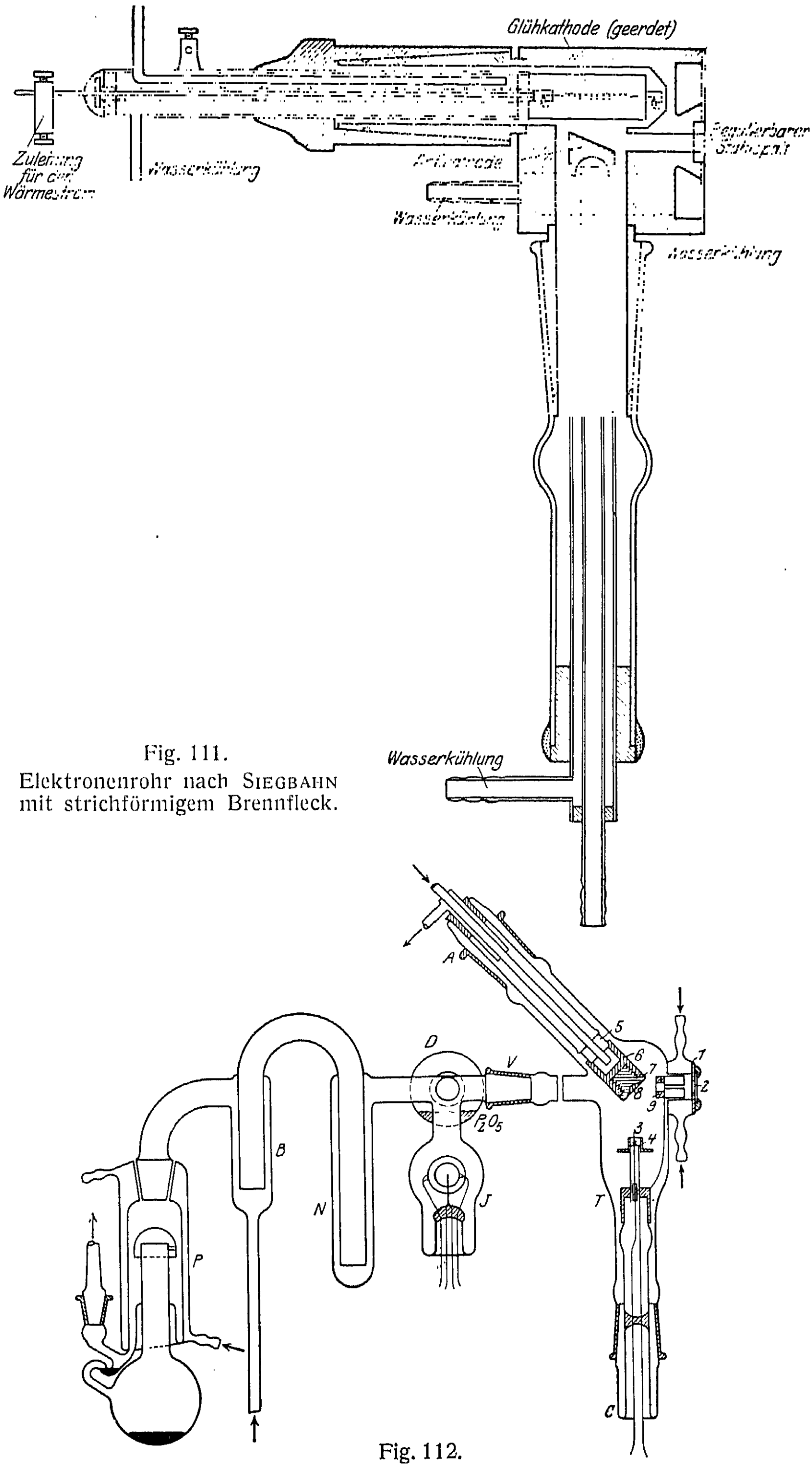


Fig. 111.
Elektronenrohr nach SIEGBAHN mit strichförmigem Brennfleck.

Fig. 112.
Elektronenrohr aus Quarz nach DE BROGLIE. 3 = Glühdraht, 4 = Elektronenblende, 5 = Antikathode, 6 und 7 = Kupferblock, Z = Fenster, A = Antikathodenschliff.

Im Anschluß an die hier gegebene kurze Darstellung der wichtigsten Eigenschaften von Ionen- bzw. Elektronenrohren, sei noch ein Vergleich der Entladungsformen gegeben, welche beim Stromdurchgang durch die beiden Röhrengattungen auftreten. Diese weichen voneinander wesentlich ab, was in der verschiedenen Art der Elektronenerzeugung seine Ursache hat. Die entstehenden Kathodenstrahlbündel verhalten sich auch je nach der Art der angelegten Spannung recht verschieden und man kann aus dem Vergleich zweier Oszillogramme, von welchen das eine den zeitlichen Verlauf der angelegten Spannung, das andere den des durch sie erzeugten Stromes wiedergibt, ein Urteil über den Nutzbarkeitskoeffizienten gewinnen, mit welchem das Rohr die hineingesteckte Energie in Kathodenstrahlung verwandelt.

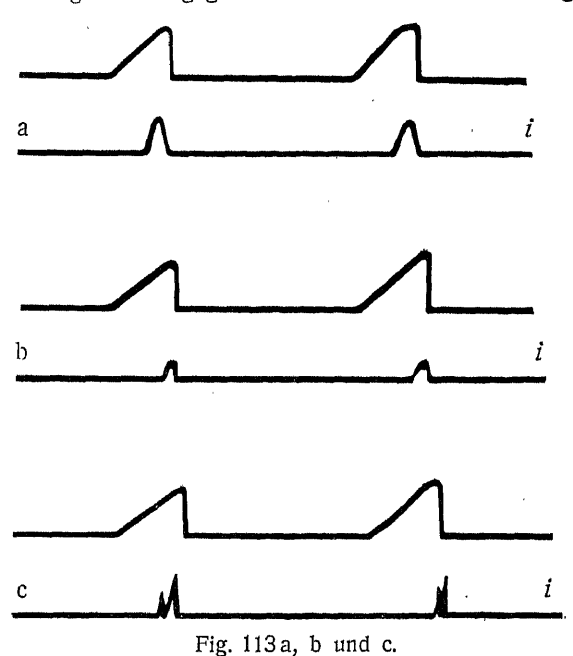


Fig. 113a, b und c.
Spannung (V) und Strom (i) eines Ionenrohres als Funktionen der Zeit beim Betrieb mit Induktorium: a = weich, b = mittel, c = hart.

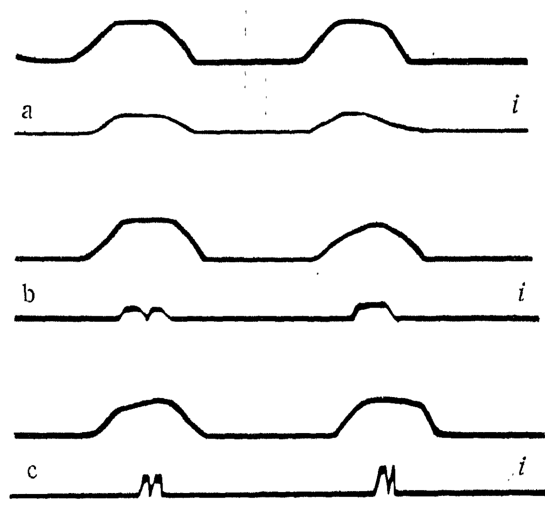


Fig. 114a, b und c.
Spannung und Strom eines Ionenrohres als Funktionen der Zeit bei sinusförmiger Sekundärspannungskurve: a = weich, b = mittel, c = hart.

In Fig. 113a sind untereinander die Spannungs- und Stromkurve einer Gasröhre (V bzw. i als Funktion der Zeit) aufgezeichnet, welche bei geringer Härte mit einem Induktorium betrieben wurde; Fig. 113b und c zeigen dasselbe Rohr unter derselben Stromquelle, aber mittel und hart betrieben. Man sieht, daß bei steigender Härte die Entladung sich immer mehr auf die Zeiten höchster Spannung beschränkt und schließlich, infolge der geringen Zahl vorhandener Ionen, deutlich diskontinuierlich wird. Ähnliches Verhalten lassen Ionenrohre auch beim Anlegen sinusförmiger Spannungen erkennen, wie man der Fig. 114a, b und c entnehmen kann. Auch hier sieht man, daß mit steigender Härte des Rohres die Zeiten des Stromdurchganges immer kürzer werden. Die Fig. 115 endlich zeigt, wie ein Ionenrohr bei konstanter Betriebsspannung funktioniert; auch hier sind die Entladungen diskontinuierlich, so daß es bei Ionenrohren nur wenig Vorteil bringt,

wenn man eine konstante Spannungsquelle verwendet; besonders deshalb, weil es auch schwierig ist, einen kontinuierlichen störungsfreien Betrieb dabei zu erhalten.

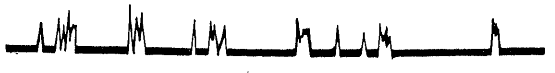


Fig. 115.
Röhrenstromstärke in einem Ionenrohr als Funktion der Zeit bei konstanter an das Rohr angelegter Gleichspannung.

Die Fig. 116 zeigt die Form der Entladung, welche stattfindet, wenn man eine sinusförmige Spannung an eine Elektronenröhre anlegt; wenn die Temperatur des Glühdrahtes so tief ist, daß der Sättigungszustand erreicht wird, was wohl meist während des Betriebes der Fall ist, dann steigt der Strom mit der Spannung bis zu einem bestimmten Punkte an, um dann konstant zu bleiben. Das Funktionieren einer Elektronenröhre bei Verwendung eines Induktoriums zeigt die Fig. 117; man sieht hier, daß der Strom mit der Spannung plötzlich ansteigt, und dann auch bei sinkender Spannung noch seinen Sättigungswert beibehält. Besonders empfehlenswert ist bei Elektronenröhren die Verwendung konstanter Gleichspannung, weil hierbei die größte Intensität an Röntgenstrahlen bezogen auf die Belichtungszeit erreicht wird.

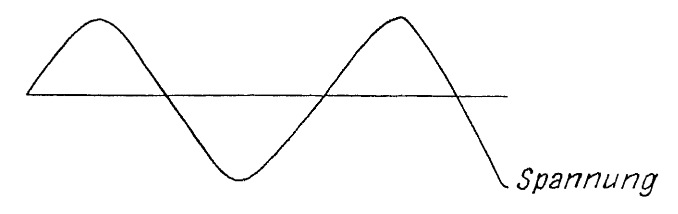




Fig. 116.
Spannung und Strom an einem Elektronenrohr bei Transformatorbetrieb.

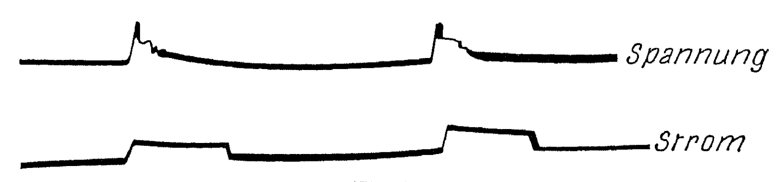


Fig. 117.
Spannung und Strom bei einem Elektronenrohr mit Induktorbetrieb.

C. Verschiedene Kunstgriffe und Vorsichtsmaßregeln.

Es mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden, die vielleicht geeignet sind, demjenigen, welcher sich in die Technik der Röntgenstrahlen einzuarbeiten wünscht, gelegentlich etwas Zeit und Mühe zu ersparen.

Größere Metallteile, welche man an Glas oder andere Metallteile zu kitten wünscht, sollen möglichst gleichmäßig so weit angewärmt werden, daß der Kitt bei ihrer Berührung schmilzt; wenn die Metallapparatur im Inneren selbst Weichlotstellen besitzt, ist das Anwärmen über freier Flamme nicht praktisch,

da hierbei unter Umständen ein Weichlot besonders heiß werden und ausflie
könnte. Es ist hierbei viel besser, den ganzen Apparat in einen großen Trock
schrank zu bringen und langsam etwa auf 60° anzuwärmen; besitzt die Met
apparatur eine Kühlanlage — wie etwa ein Metallröntgenrohr —, so kann n
auch durch dieses Röhrensystem heiße Luft oder Wasserdampf hindurchleit
wobei man leicht eine gleichmäßige Erwärmung auf mittlere Temperaturen
reicht. Als Kittmittel haben sich die folgenden Gemenge besonders gut bewä

Wachs-Kolophoniumkitt; Erweichungspunkt etwa 45°; wird bei
dünnflüssig. Man schmilzt gleiche Teile von Kolophonium und gelbem Bien
wachs zusammen.

Pizein; wird bei 50° plastisch und etwa bei 80° dünnflüssig.

Bergmannkitt erweicht erst bei 300° und dürfte wohl einen recht niedri
Dampfdruck haben.

Weißer Kittlack ist eine bei etwa 80° erweichende Siegellackgattu
deren Dampfdruck ebenfalls wesentlich niedriger ist als der des Pizeins.

Eine leicht schmelzende Metallegierung, welche an Glas und Me
recht gut haftet, erhält man durch Vereinigen von 40% Wismut, 30% Blei, 1
Quecksilber, 10% Zinn und 10% Cadmium.

Ein Kitt, welcher nach dem Herstellen ein für allemal fest wird, und
sonders höhere Temperaturen verträgt, sowie chemisch sehr widerstandsfä
ist, wird aus Bleiglätte und Glyzerin hergestellt. Man erhitzt käufli
Bleiglätte auf einer Eisenplatte einige Minuten auf etwa 300° und rührt es n
dem Erkalten mit Glyzerin zu einem dicken Brei an. Der Kitt erstarrt et
in $^1/_2$—1 Minute und hält Temperaturen bis 250° aus.

Auch aus Asbestpulver und Wasserglas oder Talkum und Wasserg
kann man brauchbare Kitte erhalten, die nach mehreren Stunden erstarren u
höhere Temperaturen gut vertragen.

Ein sehr brauchbares Fett für Hochvakuumhähne (Ramsayfett) erh
man durch Auflösen von 16 Gewichtsteilen unvulkanisierten Rohgummis
8 Gewichtsteilen weißem Vaselin, wozu man noch 1—1,5 Gewichtsteile Paraf
hinzufügt; man erhitzt das Gemenge mehrere Stunden unter ständigem U
rühren und erhält je nach der Dauer der Erwärmung ein mehr oder weniger weic
Hahnfett, dessen Dampfdruck sicher unter 10^{-5} mm liegt.

Besondere Aufmerksamkeit hat man beim Arbeiten mit Röntgenröhr
— besonders mit Glasröhren — dem Schutz gegen die direkte und zerstreu
Strahlung zuzuwenden. Der direkte Strahl einer Röntgenröhre, welche n
etwa 20 Milliampere bei 60000 Volt effektiver Spannung betrieben wird, erzeu
in einer Entfernung von 10 cm von der Antikathode bereits bei einer Belichtu
von 20—30 Sekunden auf der Haut eine akute Röntgenverbrennung. Ei
solche ist besonders gefährlich, da man zunächst gar nichts merkt, sondern e
nach einigen Tagen ein leichtes, sich allmählich verstärkendes Jucken verspü
Bald tritt Rötung der bestrahlten Stelle hinzu und nach etwa einer bis ei
undeinerhalben Woche ist ein eitriges Geschwür entstanden. Der weitere Verla
hängt ganz wesentlich von der Stärke der Verbrennung ab, ist aber in jede
Falle recht unangenehm. Man hüte sich daher sehr, beim Justieren der Aufnahm
vorrichtungen vor dem Rohr auch nur ganz kurze Zeiten mit den Fingern dire
in den austretenden Strahl zu kommen; besonders aber schütze man die Aug
stets durch eine Bleiglasbrille.

Viel schwerer als die eben erwähnten Schädigungen zu vermeiden, ist
sich gegen die diffuse Streustrahlung zu schützen, welche in der Umgebu
der Röntgenröhre besonders bei höheren Spannungen den ganzen Raum erfül
Beim Betrieb von Metallröhren mit weniger als 50000 Volt fällt dieser Pun

nicht so schwer ins Gewicht, da hier die Strahlung das Rohr nur bei den Fenstern verlassen kann und ein gutes Abschirmen dieser wenigen dünnen Bündel verhältnismäßig leicht gelingt. Wesentlich schwieriger ist es bei Verwendung technischer Rohre aus Glas und bei Spannungen von mehr als 60000 Volt effektiv. Hier ist ein wirklich wirksames Abschirmen durch Bleigummi oder Blei eigentlich nur dann möglich, wenn das ganze Rohr in einen allseitig völlig geschlossenen Kasten von wenigstens 3 mm Bleiblech eingebaut ist, eine Forderung, welche aus anderen Gründen (Hochspannungszuleitung, Aufnahmeapparate) häufig fast nicht erfüllt werden kann. Man versuche in solchen Fällen stets, wenigstens das Möglichste an Abschirmung zu tun und kontrolliere das Maß der vorhandenen Streustrahlung dauernd mit Hilfe kleiner, in durchlochtes Bleiblech eingeschlagener Filmstückchen. Am besten ist es, wenn man nur die unbedingt nötige Zeit in dem Raume verbringt, der das Röntgenrohr enthält und sonst sich in einem anderen, gegen die Strahlungsquelle vollkommen abgeschirmten Zimmer aufhält. Die Tabelle 9 zeigt das Absorptionsvermögen der gebräuchlichsten Abschirmungsmaterialien, verglichen mit der Schutzwirkung von elementarem Blei, bezogen auf eine Strahlung von etwa 0,3—0,5 Å, was einer Betriebsspannung von etwa 50000 Volt effektiv entspricht. Bei abnehmender Wellenlänge nimmt die Absorption sehr rasch ab, und zwar mit einer Potenz von λ, deren Exponent zwischen 2,7 und 3 liegt; der Strahlungsschutz wird also bei zunehmender Röhrenhärte immer schwerer.

Tabelle 9.

Einem Millimeter Blei entspricht:

Material	Schichtdicke in mm	Material	Schichtdicke in mm
Bleigummi	3—4	Wasser	250
Bleiglas	5—10	Gummi	20—50
Aluminium	90	Mörtel	100—250
Messing	4—5	Ziegel	100—300
Stahl	7	Barytsteine	etwa 100
		Holz	700—10000

Neben der Schädigung durch die Röntgenstrahlung selbst muß noch auf die giftige Wirkung des bei der Hochspannungsanlage, speziell bei einem rotierenden Gleichrichter, gebildeten Ozons hingewiesen werden. Man trachte daher beim Aufbau der Hochspannungsanlage, die Büschelentladungen möglichst zu vermeiden, was durch Wahl genügend starker Hochspannungsleitungen und Vermeidung jeglicher scharfer Ecken und Kanten unschwer gelingt. Außerdem sorge man für recht häufige Lüftung der Arbeitsräume, wodurch auch die Gefahr einer Quecksilbervergiftung, auf welche bereits früher hingewiesen wurde, herabgesetzt wird. Wenn es irgend möglich ist, lasse man stets über Nacht ein oder mehrere Fenster offen.

II. Abschnitt.

Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

1. Zerstreuung, Absorption und Polarisation der Röntgenstrahlen.

Läßt man einen monochromatischen Röntgenstrahl, also z. B. die charakteristische $K\alpha$-Strahlung irgendeines Elements auf einen festen Körper fallen, so beobachtet man in der Umgebung dieses Körpers Röntgenstrahlung in jeder Richtung, auch wenn dieselbe von der Primärstrahlrichtung erheblich abweicht. Diese Erscheinung nennt man die Zerstreuung der Röntgenstrahlen; sie wurde bereits von RÖNTGEN selbst entdeckt und hat sich im Laufe der Zeit zu dem wichtigsten Hilfsmittel für das Studium der Röntgenstrahlen entwickelt.

Um die Tatsache der Zerstreuung von Röntgenstrahlen zu verstehen, hat man auf die elektromagnetische Theorie der Materie zurückzugreifen und anzunehmen, daß in jedem bestrahlten Körper sich Elektronen befinden, die durch die über sie hinwegstreichenden Wellenzüge zum Mitschwingen angeregt und ihrerseits Mittelpunkte von Kugelwellen werden, welche die elektromagnetische Energie nach allen Richtungen, nicht nur in Richtung des Primärstrahls, fortleiten. Bei der Berechnung der Größe der zu erwartenden Streustrahlung muß man bestimmte konkrete Annahmen zugrunde legen. Meist sind es die folgenden:

a) daß die klassische Elektrodynamik anwendbar ist;

b) daß die Größe des Elektrons vernachlässigbar ist;

c) daß die Elektronen vollkommen unabhängig voneinander beugen, daß also zwischen den Kugelwellen, welche von den einzelnen Elektronen ausgehen, keine festen Phasenbeziehungen bestehen;

d) daß die Elektronen so behandelt werden dürfen, als wären sie frei (von keinen beträchtlichen Kräften an eine bestimmte Stelle gebunden) und ruhend.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man [1] für die unter dem Winkel ϑ gegen den Primärstrahl abgehende Intensität J_s (das ist die pro Sekunde durch die Querschnittseinheit hindurchtretende Energie) in einem Punkte, welcher r cm vom Streustrahler entfernt ist, den Wert

$$J_s = N \cdot J_\vartheta = J_0 \cdot N \frac{e^4 (1 + \cos^2 \vartheta)}{2 m^2 c^4 r^2} = \frac{J_0 N}{r^2} (1 + \cos^2 \vartheta) \cdot 3{,}25 \cdot 10^{-26} \,. \quad (1)$$

Hierin bedeutet N die Zahl der streuenden Elektronen, e ist die Ladung, m die Masse des Elektrons, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und J_0 die Energie, welche im Primärstrahl pro Sekunde durch die Flächeneinheit strömt. J_ϑ ist also diejenige Intensität, welche von einem einzigen Elektron aus einem Primärbündel von 1 qcm Querschnitt in die Richtung ϑ zerstreut wird.

Man sieht aus dieser Formel, daß die Intensität um den Streustrahler eine charakteristische azimutale Verteilung zeigt, welche durch den Ausdruck $(1 + \cos^2 \vartheta)$ gegeben ist. Die Fig. 118 läßt die Form dieser Verteilung erkennen, die Intensität ist in jeder Richtung proportional der Entfernung des Durchstoßpunktes des betreffenden Radius vom Mittelpunkt der Kurve, also vom Orte des Streustrahlers.

Es hat sich gezeigt [2], daß die Versuche um so besser die geforderte Richtungsverteilung der Intensität bestätigten, je mehr bei ihnen die oben erwähnten Voraussetzungen erfüllt waren. Wenn man Röntgenstrahlen von 1—2 Å als Primärstrahlung und leichte Elemente als Streustrahler verwendet, dann ist der Durchmesser des Elektrons (von der Größenordnung 10^{-13} cm) genügend klein gegen die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (10^{-8} cm) und die Bindung der Elektronen im Atom ist genügend schwach, um sie als frei und ruhend idealisieren zu können. Unter diesen Verhältnissen wurden die von der Theorie geforderten Werte experimentell gut bestätigt.

Verwendet man jedoch weiche Röntgenstrahlen und Streustrahler von hoher Ordnungszahl, so findet man, daß die gestreute Energie in der Richtung des

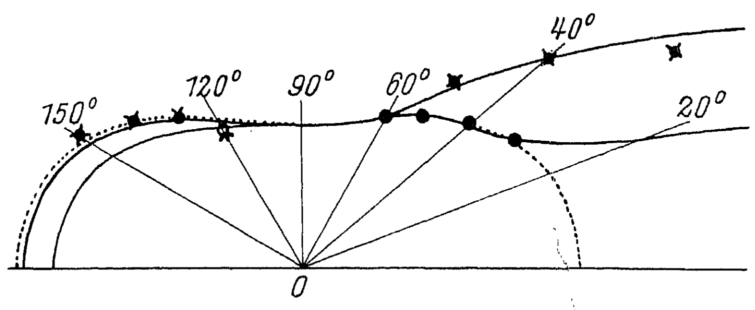


Fig. 118.

Der einfallende Strahl kommt von links; die gestrichelte Kurve ist die theoretische. Die runden Punkte und die gekreuzten Punkte zeigen den Kurvenverlauf, den man bei schwereren Elementen und härterer Strahlung erhält.

Primärstrahls ganz besonders angehäuft ist, während sie unter größeren Ablenkungswinkeln wieder angenähert nach der Gleichung (1) sich verhält. Die Fig. 118 zeigt die Werte, welche man bei der Streuung von Röntgenstrahlen (λ etwa 1 Å) an Ag erhalten hat. Diese Asymmetrie der Intensitätsverteilung steigt mit der Ordnungszahl des verwendeten Materials an, wenn man die Wellenlänge konstant hält, und mit der Frequenz, wenn man denselben Streustrahler verwendet.

Um diesen Tatsachen gerecht zu werden, hat man auf die eingangs erwähnten Voraussetzungen bei der Ableitung der Formel (1) zurückzugreifen und zu bedenken, daß im Falle schwerer Elemente die Atomkerne von einer Gruppe von Elektronen eng umschlossen sind, so daß zwischen den Elektronen dieser Gruppe bestimmte Phasenbeziehungen bestehen, welche es nicht mehr zulassen, so zu rechnen, als ob die Elektronen voneinander völlig unabhängig wären. Welche spezielle Formel an Stelle der Gleichung (1) zu treten hat, hängt im Einzelfalle gänzlich von den Voraussetzungen ab, die man über die Verteilung der Elektronen in einer derartigen Gruppe macht. Nimmt man z. B. an, daß sich Z Elektronen in dem Atom befinden, welche voneinander feste Anstände d_{mn} besitzen, dann ist die Intensität, welche in der Richtung ϑ den Streustrahler verläßt, bei Bestrahlung mit einer Wellenläng
Ausdruck [3]

$$
\left.\begin{aligned}
J_s = J_\vartheta F = J_\vartheta N \sum_m^Z \sum_1^{\substack{Z\\n}} \frac{\sin\left(\frac{4\pi d_{mn}}{\lambda}\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}\right)}{\frac{4\pi d_{mn}}{\lambda}\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}} \\
= \frac{N\cdot e^4(1+\cos^2\vartheta)}{2\,m^2\,c^4\,r^2}\sum_1^Z\sum_1^Z \frac{\sin\xi_{mn}}{\xi_{mn}}
\end{aligned}\right\} \qquad (2)
$$

wobei

$$\xi_{mn} = \frac{4\pi d_{mn}}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}$$

gesetzt wurde und N die Zahl der streuenden Atome (Elektronengruppen) bedeutet.

Eine andere häufig verwendete Konfiguration ist die: Um jedes Atom sollen mehrere (Z) Elektronen in Kreisbahnen mit den Radien $r_1, r_2 \ldots . r_Z$, umlaufen, die Orientierung dieser Bahnen soll vollkommen willkürlich sein [4]; dann kann man sich die Gesamtheit aller Atome des Streustrahlers in einem bestimmten Augenblick ersetzt denken durch ein einziges Atom, welches von Z Kugelschalen umgeben ist, deren Radien r_1, r_2 usw. betragen. Die Beugungsfunktion F einer derartigen Anordnung wäre

$$J_s = J_\vartheta F; \quad F = N\sum_1^{Z/2}\left\{\frac{\sin 2\xi_s}{2\xi_s} - 2\frac{\sin^2\xi_s}{\xi_s^2}\right\} + 2\left(\sum_1^{Z/2}\frac{\sin\xi_s}{\xi_s}\right)^2 \qquad (3)$$

wobei

$$\xi_s = \frac{4\pi r_s}{\lambda}\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}\,.$$

Versucht man dieses Resultat auch auf elliptische Bahnen zu verallgemeinern und setzt z. B. voraus: der Streukörper bestehe aus Atomen, welche von einem Elektron in Ellipsenbahn, deren große Achse a und deren Exzentrizität ε sei, umlaufen werden und ersetzt wiederum die Gesamtheit aller streuenden Atome durch ein „Summenatom", so erhält man als Beugungsfunktion für eine derartige Konfiguration (J_0 = Besselfunktion)

$$F = J_0(\varepsilon\xi)\frac{\sin\xi}{\xi}, \qquad \xi = \frac{4\pi a}{\lambda}\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}\,.$$

Man sieht also, daß sich die einzelnen speziellen Anordnungen in ihren Beugungsfunktionen voneinander charakteristisch unterscheiden.

Läßt man die Annahme gelten, daß man auch noch im Innern des Atoms derartige einfache Phasenbeziehungen ansetzen kann, so ergibt sich die Möglichkeit, durch genaue Messung der azimutalen Intensitätsverteilung rund um einen Streustrahler, welcher im übrigen den eingangs erwähnten Voraussetzungen genügt, die Verteilung der streuenden Elektronen im Atom zu studieren. Hierbei ist wesentlich, daß außer den soeben betrachteten Phasenbeziehungen zwischen den streuenden Elektronen nicht noch ähnliche Beziehungen zwischen den Atomen selbst hinzukommen. Die streuende Substanz muß sich also entweder im gasförmigen Zustande oder im Zustand der verdünnten Lösung befinden und darf jedenfalls nicht kristallisiert sein, da in Kristallen sehr wesentliche weitere Phasenbeziehungen durch die Gitterstruktur hinzutreten. Die diesbezüglichen Verhältnisse werden im dritten Abschnitt bei der Besprechung der Kristallinterferenzen noch eingehender auseinanderzusetzen sein.

Bei der Anwendung ganz kurzer Wellen wird auch noch die Voraussetzung, daß der Durchmesser der Elektronen neben der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zu vernachlässigen sei, fallen gelassen werden müssen, wodurch sich eben-

falls eine Modifikation der räumlichen Intensitätsverteilung ergibt, auf welche aber hier, da sie wohl nur im Falle von γ-Strahlen und vielleicht noch bei ganz harten Röntgenstrahlen zu berücksichtigen ist, nicht näher eingegangen werden soll [5].

Integriert man den Ausdruck (1) über die ganze Kugeloberfläche, so erhält man die gesamte von einem einzelnen Elektron zerstreute Energie. Sie ist gegeben durch [6]

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} = 6{,}63 \cdot 10^{-25} . \tag{4}$$

σ_0 nennt man den Zerstreuungskoeffizienten des Elektrons, er ist eine universelle Konstante — unabhängig von der Wellenlänge und von der Primärintensität und gibt an, welcher Bruchteil an Energie einem Bündel von 1 qcm Querschnitt von einem einzelnen Elektron durch Zerstreuung pro Sekunde entzogen wird.

Ein Atom, welches Z Elektronen enthält, besitzt bei Gültigkeit der eingangs gemachten Voraussetzungen den Atomstreuungskoeffizienten $Z \cdot \sigma_0$. Wenn der Kubikzentimeter des Streustrahlers n Atome enthält, ist der „Streuungskoeffizient der Volumseinheit"

$$n \cdot Z \cdot \sigma_0 = \sigma .$$

Dividiert man durch die Dichte ϱ, so erhält man den „Massenstreuungskoeffizienten" $\frac{\sigma}{\varrho}$; nun ist aber ϱ das Gewicht eines Kubikzentimeters gegeben durch

$$\varrho = A \cdot m_H \cdot n$$
$$A = \text{Atomgewicht}$$
$$m_H = \text{Masse des H-Atoms,}$$

also

$$\frac{\sigma}{\varrho} = \frac{Z \cdot n \cdot \sigma_0}{A \cdot m_H \cdot n} = \frac{Z}{A} \frac{\sigma_0}{m_H} = \frac{Z}{A} \cdot K ,$$

worin K eine universelle Konstante mit dem Zahlenwert 0,40 ist. Mißt man $\frac{\sigma}{\varrho}$, so kann man daraus das Verhältnis $\frac{Z}{A}$ bestimmen; bei leichten Elementen und mittelharter Strahlung hat sich hierbei ergeben, daß $\frac{\sigma}{\varrho}$ also auch $\frac{Z}{A}$ unabhängig von der gewählten Substanz ist. Es besitzt den Wert 0,5, woraus sich ergibt, daß die Zahl der Elektronen halb so groß ist als die des Atomgewichts.

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt, sind die Eigenschaften der Röntgenstrahlen sehr lange Zeit fast nur auf dem Wege von Absorptionsmessungen studiert worden. Wenn man auch heute bereits feinere Mittel hierzu besitzt, so ist doch die genaue Kenntnis der hierher gehörigen Tatsachen und der auf ihnen beruhenden Vorstellungen ein wichtiges Hilfsmittel bei allen röntgenographischen Arbeiten [7]. Es sollen daher hier die wichtigsten Beobachtungen und die aus ihnen gezogenen Folgerungen kurz zusammengestellt werden.

Wenn ein Röntgenstrahlbündel durch einen Körper hindurchgeht, so verliert es an Intensität. Dieser Energieverlust ist zum Teil auf die schon besprochene Erscheinung der Zerstreuung zurückzuführen, besteht also darin, daß die über die Atome hinwegstreichenden Wellen nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik Energie an die in den Atomen gebundenen Elektronen abgeben, welche von diesen in Form von Kugelwellen nach allen Richtungen zerstreut wird. Neben diesem Prozeß gibt es aber auch noch eine andere Wechselwirkung zwischen der Strahlung und den Atomen der bestrahlten Substanz: Es können Elektronen nicht bloß zum Mitschwingen angeregt, sondern ganz aus dem Atomverband entfernt werden. Diese Elektronen, welche ihre Loslösung dem auffallenden Licht verdanken, nennt man „Photoelektronen", man kann sie in verschiedener Weise in der Umgebung des Streustrahlers experimentell nachweisen. Während

bei der Zerstreuung jedes einzelne Atom dem einfallenden Bündel nur sehr wenig Energie entzieht und alle Atome untereinander sich gleich verhalten, tritt bei der „wahren“ Absorption ein bevorzugtes Atom in besonders intensive Wechselwirkung mit der Strahlung und entzieht ihr einen besonders großen Energiebetrag im Gegensatz zu den umliegenden Atomen, welche überhaupt keine Energie aufnehmen. Diesen verschiedenen Verhältnissen entspricht es, daß man auf die Vorgänge bei der Zerstreuung die klassische Elektrodynamik anwenden kann, während sie bei der Beschreibung der wahren Absorptionsvorgänge völlig versagt. Um diese zu verstehen, hat man die Quantentheorie der Energie-Absorption durch ein BOHRsches Atom heranzuziehen, welcher die Annahme zugrunde liegt, daß die Elektronen in bestimmten stationären Bahnen umlaufen. Um sie aus diesen Bahnen zu entfernen, ist eine ganz bestimmte Energie notwendig; diese ist es, welche bei der Absorption dem einfallenden Röntgenstrahlbündel entzogen wird.

Da die Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen eine sehr beträchtliche ist, werden die durch sie ausgelösten Photoelektronen nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern des Körpers vorhanden sein; sie können daher nur selten nach außen gelangen und werden zum größten Teil wieder im Innern des Körpers entweder von einem Atom in eine stationäre Quantenbahn eingefangen oder in unregelmäßiger Weise durch Zusammenstöße mit mehreren Atomen abgebremst. Hierbei senden sie einerseits Röntgenstrahlen aus, deren Frequenzen zum Teil für den Streustrahler charakteristisch sind, zum Teil sich über ein großes Wellenlängengebiet gleichmäßig erstrecken; andererseits können sie durch Zusammenstöße mit Atomen deren kinetische Energie vergrößern und auf diese Weise eine Temperaturerhöhung der Substanz hervorrufen.

Schließlich und endlich wird wohl der größte Teil der zugeführten Energie in Wärmebewegung der von den Photoelektronen gestoßenen Atome übergeführt werden, ein Teil verläßt als gestreute Strahlung derselben Wellenlänge und als Strahlung anderer Wellenlängen (als sogenannte Fluoreszenzstrahlung) den Körper; ein dritter Teil endlich wird in Form kinetischer Translationsenergie bewegter Elektronen in der Umgebung des Körpers anzutreffen sein. Die folgende Tabelle zeigt qualitativ die Energiebilanz beim Streuprozeß:

J_0 eingestrahlte Energie pro Quadratzentimeter von der Wellenlänge λ.	J_s	nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik gestreute Energie derselben Wellenlänge.
	J_f	Fluoreszenzstrahlung (zu geringem Teile auch Bremsstrahlung der im Inneren ausgelösten und dort wieder abgebremsten Photoelektronen); diese Strahlung hat andere Wellenlänge als die Primärstrahlung. Hierher gehört auch die Comptonstrahlung (vgl. S. 116).
	J_e	Kinetische Energie der aus dem Körper austretenden Photoelektronen.
	J_w	Energie, welche den Wärmeinhalt des Körpers erhöht.

Wenn das einfallende Strahlenbündel homogen ist, also nur aus einer Wellenlänge oder wenigstens nur aus einem schmalen Bereich von Wellenlängen besteht, so gilt für die Schwächung beim Durchtreten von Materie die Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu \delta}, \qquad (5)$$

worin J die Intensität des Bündels nach dem Durchtritt und J_0 die einfallende Energie pro Quadratzentimeter bedeutet. δ ist die Dicke des absorbierenden Körpers, während μ eine für den Körper und für die verwandte Strahlung charakteristische Größe darstellt, welche man den Absorptionskoeffizienten nennt; μ ist für eine gegebene Substanz von der Wellenlänge und für eine gegebene Wellenlänge von der Substanz abhängig, und es war eine wichtige experimentelle Aufgabe, für möglichst viele Körper den Absorptionskoeffizienten bei möglichst vielen Wellenlängen aufzufinden. Bei diesen Versuchen hat sich zunächst

ergeben, daß der Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen im wesentlichen eine Atomeigenschaft ist und durch chemische Veränderung des Atoms nicht oder nur sehr wenig beeinflußt wird. So besitzt z. B. das Bariumatom in seinen sämtlichen Verbindungen dasselbe Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen. Die μ-Werte chemischer Verbindungen berechnen sich mit großer Genauigkeit additiv aus den μ-Werten der Komponenten. Es genügt also für eine gegebene Strahlung die Absorptionskoeffizienten aller Elemente zu kennen und für jedes einzelne Element die μ-Werte für die Strahlungen der verschiedenen Wellenlängen.

Bei der Darstellung der Versuchsergebnisse ist es anschaulicher, die Absorptionsfähigkeit eines Stoffes auf gleiche vom Licht durchsetzte Massen und nicht auf gleiche durchlaufene Längen zu beziehen; man findet daher meist an Stelle von μ die Werte von $\frac{\mu}{\varrho}$ angegeben, wobei ϱ die Dichte der Substanz ist. Der „Massenabsorptionskoeffizient“ $\frac{\mu}{\varrho} = \mu_0$ mißt die Absorption, welche 1 g der Substanz hervorbringt, wenn es auf einer Fläche von 1 qcm verteilt als Absorber dem Primärstrahl entgegengestellt wird. Dividiert man noch durch die Zahl n der Atome pro Gramm, so erhält man den „Atomabsorptionskoeffizienten“ $\frac{\mu}{\varrho \cdot n} = \frac{\mu_0}{n}$, welcher angibt, wie viel aus einem Strahlenbündel von 1 qcm Querschnitt von einem einzelnen Atom der betreffenden Substanz herausabsorbiert wird.

In den folgenden Tabellen ist ein Überblick über eine Reihe von Massenabsorptionskoeffizienten für verschiedene Strahlungen gegeben. Es sind neben diesen Größen auch noch die Halbwertsdicken angeführt, Zahlen, welche für den praktischen Gebrauch von Absorptionsschirmen von Wichtigkeit sind und welche angeben, wie dick eine Schicht der betreffenden Substanz sein muß, um gerade die Hälfte der Strahlung von der betrachteten Wellenlänge zu absorbieren.

Tabelle 10.

Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$ für verschiedene monochromatische Strahlungen in verschiedenen Absorbern.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Strahlung von	Geräte-glas	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	Pd	Ag	Sn	Pt	Au
0,491—0,501	Ag	—	1,94	14,2	17,8	20,9	21,8	—	—	10,3	12,2	46,9	48,0
	$K\,\beta_1\,\beta_2$	—	1,94	14,2	17,8	20,9	21,8	—	—	—	12,2	46,9	48,0
0,509—0,521	Pd	2,06	2,25	17,7	21,6	22,4	25,0	—	11,4	12,4	15,2	52,3	58,0
	$K\,\beta_1\,\beta_2$	2,06	2,25	17,7	21,6	22,4	25,0	—	8,4	12,4	15,2	52,3	58,0
		2,06	2,25	17,7	21,6	22,4	25,0	—	8,4	12,4	15,2	52,3	58,0
0,534—0,545	Rh	2,06	2,73	19,3	23,4	25,3	28,1	—	12,8	14,0	16,7	55,1	57,7
	$K\,\beta_1\,\beta_2$												
0,562—0,567	Ag	2,06	2,70	20,4	25,0	26,7	30,3	—	13,6	14,3	18,1	64,1	65,8
	$K\,\alpha_1\,\alpha_2$	2,06	2,70	20,4	25,0	26,7	30,3	—	—	—	18,1	64,1	65,8
0,586—0,590	Pd	3,00	3,16	23,1	28,9	30,9	34,0	—	16,2	16,9	20,0	74,4	75,4
	$K\,\alpha_1\,\alpha_2$	3,00	—	—	—	—	—	—	11,6	16,9	20,0	74,4	75,4
0,612—0,616	Rh	3,00	3,53	26,0	32,1	34,6	38,8	—	18,0	19,8	23,2	75,9	78,5
	$K\,\alpha_1\,\alpha_2$												
0,619—0,620	Mo	4,48	—	—	—	—	—	18,37	18,0	19,8	23,3	75,9	78,5
	$K\,\beta_1\,\beta_2$												
0,706—0,711	Mo	5,58	—	—	—	—	—	23,3	—	—	—	—	—
	$K\,\alpha_1\,\alpha_2$												
0,958	Pt $L\gamma$	—	11,4	80	—	115	—	—	—	71,8	78	—	—
0,101—1,120	Pt	—	20,8	125	167	186	—	—	—	86	107	92	98
	$L\,\beta_1\,\beta_2$												
1,313	Pt	—	30,8	205	250	273	39,1	—	—	152,5	—	145	—
	$L\,\alpha_1$												
Dichte ϱ		2,6	2,70	7,86	8,9	8,93	7,1	9,1	11,9	10,5	7,29	21,5	19,3

Tabelle 11.

Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$ einiger charakteristischer Strahlungen in verschieden absorbierenden Elementen.

$\lambda \cdot 10^8$ cm	Al	Cu	Pb
0,122	—	—	3,00
0,147	0,154	0,71	1,50
0,160	0,178	0,79	1,82
0,172	0,199	0,91	2,32
0,184 . . . W $K\beta_1$	0,218	1,07	2,71
0,196	0,243	1,27	3,40
0,208 . . . W $K\alpha_1$	0,255	1,39	3,70
0,221	0,283	1,70	4,63
0,245	0,342	2,24	6,7
0,294	0,493	3,84	11,1
0,343	0,726	—	—
0,392	0,860	—	—
Dichte ϱ	2,70	8,93	11,37

Die beste Übersicht über die große Zahl gemessener Werte gewinnt man wohl, wenn man zunächst die absorbierende Substanz konstant hält und den Atomabsorptionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge aufträgt. Man erhält dabei z. B. für Platin eine Kurve, welche in der Fig. 119 wiedergegeben ist. Die

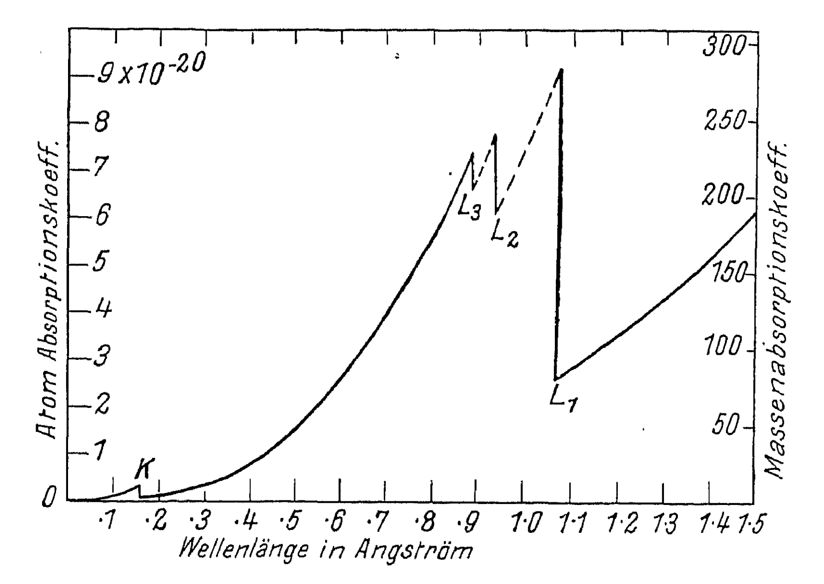


Fig. 119.

Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho} = \mu_0$ und Atomabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{n\varrho} = \frac{\mu_0}{n}$ von Pt bei verschiedenen Wellenlängen.

Wellenlänge der einfallenden Strahlung wurde hierbei von 0,1—1,5 Å variiert. Es fällt besonders auf, daß an bestimmten Punkten sich der Absorptionskoeffizient sprunghaft ändert, daß also ganz bestimmte Wellenlängen besonders stark, nahe

Tabelle 12.

Massenabsorptionskoeffizienten für Strahlungen, die härter sind a K-Absorptionskante.

Absorbierende Substanz	Absorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$	gilt von ....
Aluminium	$\frac{\mu}{\varrho} = 14{,}45\,\lambda^3 + 0{,}15$	von 0,1 bis 0,4 Å
	$\frac{\mu}{\varrho} = 14{,}30\,\lambda^3 + 0{,}16$	von 0,4 bis 0,7 Å
Kupfer	$\frac{\mu}{\varrho} = 147\,\lambda^3 + 0{,}5$	von 0,1 bis 0,6 Å
Molybdän	$\frac{\mu}{\varrho} = 450\,\lambda^3 + 0{,}4$	von 0,1 bis 0,35 Å
Silber	$\frac{\mu}{\varrho} = 603\,\lambda^3 + 0{,}7$	von 0,1 bis 0,4 Å

Massenabsorptionskoeffizienten für Strahlungen, die ein wenig weicher sind als die K-Absorptionskante.

Absorbierende Substanz	Absorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$	gilt von ....
Molybdän	$\frac{\mu}{\varrho} = 51{,}5\,\lambda^3 + 1$	
Silber	$\frac{\mu}{\varrho} = 86\,\lambda^3 + 0{,}6$	
Blei	$\frac{\mu}{\varrho} = 510\,\lambda^3 + 0{,}75$	

dabei gelegene hingegen besonders schwach absorbiert werden. Dieses charakteristische Verhalten hat im Rahmen der BOHRschen Atomtheorie eine Erklärung gefunden: Die Absorption besteht, wie schon erwähnt, in dem Herausheben eines Elektrons aus einer stationären Quantenbahn und Entfernen aus dem Atombereich. Da die Quantenbahnen durch ganz bestimmte diskrete Energiewerte ausgezeichnet sind, ist hierzu eine bestimmte Abtrennungsarbeit A erforderlich. Wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung groß genug ist, um diese Ablösungsarbeit zu leisten, wenn also

$$h\nu \geqq A\,,$$

dann kann Absorption eintreten. Ist aber

$$h\nu < A\,,$$

dann reicht die von der Strahlung auf das Atom übertragene Energie nicht aus, um einen Elektron völlig aus ihm zu entfernen und die Absorption unterbleibt: Die scharfen Absorptionsgrenzen sind unmittelbare Hinweise auf das Vorhandensein von diskreten Energiestufen im Atominnern und diejenigen Frequenzen, an welchen plötzlich Absorption eintritt, geben, mit h multipliziert, direkt die Energie an, welche denjenigen Niveaus zukommen, die sich bei der Absorption bestätigen. Aus der Fig. 120 geht also z. B. hervor, daß im Platinatom verschiedene Energiestufen vorhanden sind, welche den verschiedenen scharfen Spitzen der Absorptionskurve entsprechen. Absorptionsmessungen im Röntgengebiet sind ein wichtiges Hilfsmittel, um die innere Struktur des Atoms zu erforschen; es wird gelegentlich der ausführlicheren Besprechung dieser Messungen von ihrer Bedeutung für die Atomtheorie noch die Rede sein müssen.

Tabelle 13.

Massenabsorptionskoeffizienten und Halbwertsschichten bei einer Reihe von Stoffen für verschiedene Wellenlängen ($d_{1/2}$ entspricht der Dicke der Substanz in Zentimeter, welche die einfallende Intensität der betreffenden Wellenlänge auf die Hälfte herabgesetzt).

λ in Å.-E.	Luft bei 0,760 mm		H_2O		C		Al		Cu		Ag		Pb	
	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$d_{1/2}$
0,1	—	—	0,169	4,04	0,1445	2,08	0,170	1,51	—	—	1,0	0,066	1,66	0,0369
0,2	—	—	0,204	3,34	0,172	1,75	0,263	0,977	1,53	0,0508	6,166	0,0107	3,98	0,0154
0,3	—	—	0,261	2,61	0,1997	1,5	0,537	0,478	4,57	0,017	18,2	0,00362	14,1	0,00434
0,4	—	—	0,355	1,92	0,240	1,25	1,05	0,244	10,0	0,00778	38,45	0,00171	32,74	0,00187
0,5	0,457	1170	0,501	1,36	0,302	0,997	2,04	0,126	19,3	0,00403	11,75	0,00561	66,1	0,000927
0,6	0,741	723	0,708	0,965	0,398	0,756	3,236	0,0795	32,36	0,00248	19,5	0,00338	115	0,000533
0,7	1,1	487	1,0	0,692	0,525	0,574	5,01	0,0513	50,1	0,00155	29,9	0,0022	182	0,000336
0,8	1,53	350	1,43	0,477	0,708	0,426	7,31	0,0352	72,45	0,00107	43,4	0,00152	—	—
0,9	2,11	254	2,01	0,339	1,06	0,284	10,4	0,0247	104,6	0,000744	61,4	0,001074	—	—
1,0	2,754	195	2,71	0,252	1,25	0,24	14,3	0,0182	142,3	0,000546	81,9	0,000806	—	—
1,5	7,76	69	8,63	0,0792	3,69	0,0816	45,7	0,0056	—	—	257	0,000256	—	—
2,0	16,4	32,7	19,95	0,0342	8,4	0,0358	107	0,0024	—	—	582	0,000113	—	—
2,5	29,9	17,9	39,1	0,0175	15,8	0,0191	211	0,00122	—	—	112,2	0,000588	—	—
3,0	47,9	11,2	66,4	0,0103	26,2	0,0115	357	0,00072	—	—	187	0,000353	—	—
3,5	71,5	7,5	104	0,00683	40,2	0,0075	562	0,000457	—	—	—	—	—	—
4,0	101	5,3	152	0,00449	58,5	0,00515	832	0,000309	—	—	—	—	—	—
4,5	138	3,9	214	0,00319	80,6	0,00374	1180	0,000218	—	—	—	—	—	—
5,0	182	2,9	295	0,00231	109,6	0,00275	1622	0,000158	—	—	—	—	—	—
6,0	291	1,84	501	0,00136	181	0,00166	2754	0,0000935	—	—	—	—	—	—
7,0	466,5	1,23	794	0,00086	276	0,00109	3435	0,000075	—	—	—	—	—	—
8,0	616,6	0,87	1170	0,00058	404	0,000745	—	—	—	—	—	—	—	—
9,0	851	0,63	1660	0,00041	564	0,000535	—	—	—	—	—	—	—	—
10,0	1120	0,478	2260	0,0001302	759	0,000397	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 14.

Einige Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$ für häufig gebrauchte Absorptionsschirme.

λ	Wasser	Al	Cu	Mo	Ag	Pb
0,09 Å	0,165	—	—	—	—	—
0,120	0,175	—	—	—	—	—
0,135	0,179	0,193	0,59	0,51	—	—
0,184	0,199	0,239	1,25	3,27	4,26	3,20
0,209	0,207	0,276	1,74	4,55	5,94	5,11
0,234	0,220	0,328	2,31	6,15	9,50	7,00
0,258	0,234	0,393	3,00	8,10	12,5	9,35
0,283	0,249	0,469	3,87	10,75	15,6	12,0
0,308	0,266	0,567	4,87	13,5	19,5	15,5
0,332	0,284	0,670	6,02	16,7	23,6	19,3
0,356	0,306	0,795	7,29	19,8	28,5	23,7
0,368	0,319	0,861	8,10	21,7	31,0	26,3
0,381	0,335	0,940	8,85	23,7	34,0	29,0
0,393	0,348	1,017	9,64	25,6	37,0	31,9
0,405	0,358	1,095	10,2	27,5	39,2	34,5
0,417	0,376	1,174	11,3	29,5	43,7	37,9
0,430	0,394	1,285	12,3	31,5	47,8	41,4
0,453	—	1,477	13,4	37,3	56,0	47,0
0,479	—	1,706	16,6	42,5	—	55,0
0,503	—	1,95	19,0	49,4	11,5	60,8
0,551	—	2,49	24,9	63,8	15,1	73,0
0,600	—	3,18	31,6	80,7	19,6	—
0,650	—	4,05	39,5	15,1	24,3	—
0,715	—	5,32	52,8	19,9	—	—
0,743	—	5,83	—	22,6	—	—
0,798	—	—	—	27,2	—	—
0,847	—	—	—	32,3	—	—
0,895	—	—	—	36,0	—	—
0,943	—	—	—	43,4	—	—

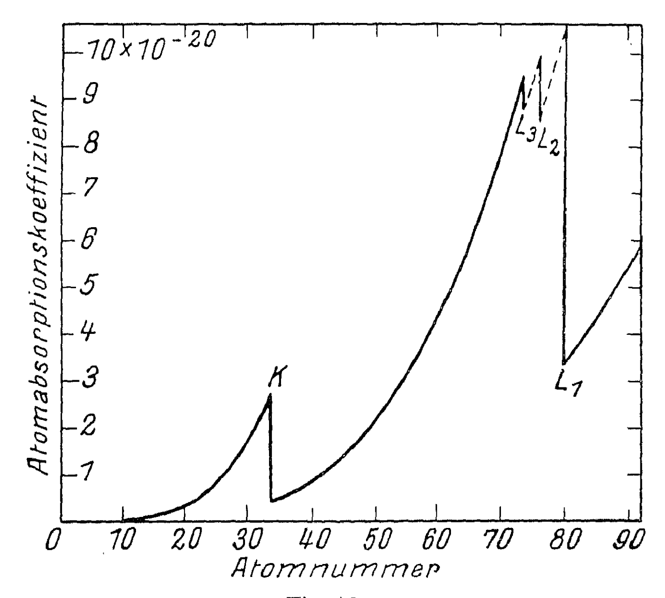


Fig. 120.
Atomabsorptionskoeffizient verschiedener Elemente für eine bestimmte Wellenlänge $\lambda = 1$ Å.

Ein ähnlich auffallendes Verhalten zeigt naturgemäß die Kurve, welche μ_a bei konstant gehaltener Wellenlänge als Funktion der Ordnungszahlen des absorbierenden Elements wiedergibt. Wie dies aus der Fig. 120 ersichtlich ist, treten auch hier die durch das Vorhandensein diskreter Energiestufen bedingten Unstetigkeiten scharf hervor.

Die zahlenmäßige Wiedergabe der aus den beiden letzten Figuren ersichtlichen Verhältnisse hat zunächst darauf Rücksicht zu nehmen, daß der Absorptionsprozeß verwickelter Natur ist. Ein Teil der dem Primärstrahl entzogenen Energie ist als Streustrahlung von derselben Wellenlänge in die Umgebung verteilt worden. Der Atomabsorptionskoeffizient zerfällt also in einen „Absorptionskoeffizienten durch Zerstreuung" σ und in einen „tatsächlichen Absorptionskoeffizienten" τ

$$\frac{\mu_0}{n} = \frac{\tau}{n} + \frac{\sigma}{n} = \frac{\tau}{n} + Z \cdot \sigma_0 \,, \tag{6}$$

wobei σ_0 der Streukoeffizient für ein einzelnes Elektron und Z die Zahl der Elektronen im Atom ist; τ ist der wahre Absorptionskoeffizient des Atoms. Eine empirische Formel, welche, diesen Umständen Rechnung tragend, die Versuchsergebnisse für ein Wellenlängenbereich zwischen 0,1 und 1,4 Å und für Elemente, deren Ordnungszahl größer als 5 ist, recht gut wiedergibt, ist

$$\frac{\mu_0}{n} = K \cdot Z^k \lambda^l + 0{,}8 \cdot Z \cdot \sigma_0 = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{A}{L} \cdot \tag{7}$$

$$L = \text{Loschmidtsche Zahl} = 6{,}06 \cdot 10^{-23}.$$

Hierin bedeutet λ die Wellenlänge des Primärstrahls, Z die Ordnungszahl des Absorbers, K ist eine universelle Konstante vom Wert $2{,}29 \cdot 10^{-2}$, für Wellenlängen, welche kürzer sind als die K-Absorptionskonstante, und vom Wert $0{,}33 \cdot 10^{-2}$, wenn die Wellenlänge zwischen der K- und der L-Absorptionskante sich befindet; für die Exponenten k und l werden von verschiedenen Forschern verschiedene Werte angegeben; sie liegen für k zwischen 3,5 und 4, für l zwischen 2,5 und 3. Wie gut diese Formel mit den Beobachtungen übereinstimmt, zeigt die Fig. 121, welche die Atomabsorptionskoeffizienten von Kohle, Aluminium, Eisen, Silber und Blei für Strahlungen von 0,1—1,0 Å wiedergibt. Die Logarithmen der Absorptionskoeffizienten sind gegen die Logarithmen der Wellenlängen aufgetragen, die experimentell gefundenen Werte liegen fast durchwegs in großer Nähe der nach Gleichung (7) konstruierten Kurven.

Im allgemeinen überwiegt der erste Term den zweiten sehr beträchtlich an Größe. Nur bei leichten Elementen und kurzen Wellenlängen kommt letzterer mehr zur Geltung. In diesem Bereich stimmt er gut mit dem früher in Gl. (4) abgeleiteten Wert $Z \cdot 6{,}63 \cdot 10^{-25}$ überein.

Bei den Versuchen, die Gleichung (7) theoretisch abzuleiten, tritt der heute herrschende Dualismus in der Erklärung optischer Phänomene besonders deutlich zutage. Der zweite Summand — die Absorption durch Zerstreuung — folgt unmittelbar aus den Grundgesetzen der klassischen Elektrodynamik, während zum Verständnis der „wahren" Absorption die Vorstellungen der Quantentheorie herangezogen werden müssen. Der leitende Gedanke hierbei ist die Gegenüberstellung der beiden folgenden Prozesse: Absorption eines Elektrons durch ein Atom und Emission von monochromatischer Strahlung einerseits und Absorption von monochromatischer Strahlung durch ein Atom und Emission eines Photoelektrons andererseits; zwischen diesen beiden inversen Vorgängen besteht eine thermodynamische Beziehung, welche gestattet, die Wahrscheinlichkeit der Absorption von Strahlung mit der Wahrscheinlichkeit der Absorption freier Elektronen zu verknüpfen. Diese letztere läßt sich unter Zugrundelegung gewisser

Annahmen berechnen, und man erhält auf diesem Wege für den tatsächlichen Absorptionskoeffizienten die Form

$$\tau = 0{,}0141 \cdot g \cdot Z^4 \lambda^3 \,, \tag{8}$$

also in der Tat das beobachtete äußerst rasche Ansteigen der Absorption mit der Ordnungszahl und der Wellenlänge; g bedeutet hierbei, wenn $Z > 30$ ist

$$g = \left(1 + \frac{1}{6} + \frac{1}{18} \ldots \right) \cdot$$

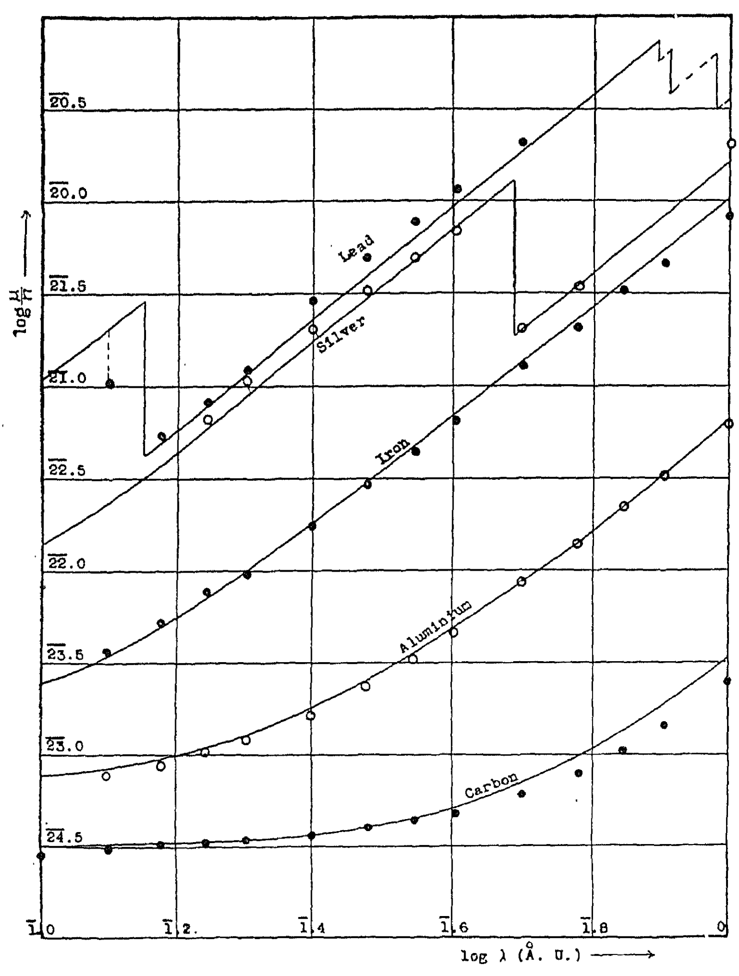


Fig. 121.

Die Linien geben die theoretischen Kurven; die Punkte die experimentell gemessenen Werte. Die Figur ist einer Arbeit von A. H. COMPTON entnommen.

Diese Formel ist so zu gebrauchen, daß der ganze Klammerausdruck verwendet wird, wenn die absorbierte Strahlung härter ist als die K-Absorptionskante der bestrahlten Substanz. Liegt λ zwischen der K- und L-Absorptionskante, dann ist der erste Term in der Klammer, also die Ziffer 1, wegzulassen und nur der Rest zu summieren. Wenn λ zwischen der L- und M-Absorptionskante liegt, so ist noch der Summand $^1/_6$ wegzulassen und die Summe in der Klammer mit dem nächsten Term zu beginnen usw. Durch diese Vorschrift wird erreicht, daß

die experimentell gefundenen Unstetigkeiten von der Formel richtig wiedergegeben werden; sie entspricht der physikalischen Tatsache, daß beim Überschreiten einer bestimmten Absorptionsgrenze eine gewisse Gruppe von Elektronen für die wahre Absorption nicht mehr in Betracht kommt und diese daher sprunghaft abnehmen muß.

Wenn auch die vorliegende Formel vom Standpunkt der einheitlichen Auffassung des Absorptionsvorganges noch keineswegs befriedigt und auch quantitativ nicht streng gilt, so ist sie doch von großem Wert, da sie eine klare qualitative Übersicht über die Verhältnisse bei der Absorption der Röntgenstrahlung liefert.

Die Untersuchungen über die Zerstreuung der Röntgenstrahlen haben neben der Ermittlung des Streukoeffizienten noch eine andere wichtige Eigenschaft dieser Strahlung kennen gelehrt: ihre Polarisation.

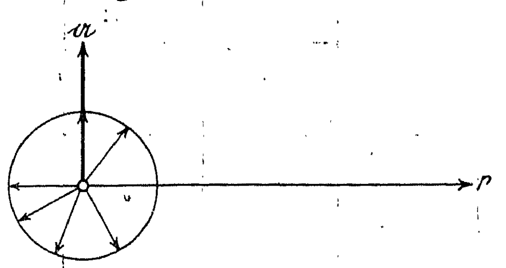


Fig. 122.
Der Primärstrahl ist senkrecht zur Zeichenebene gedacht.

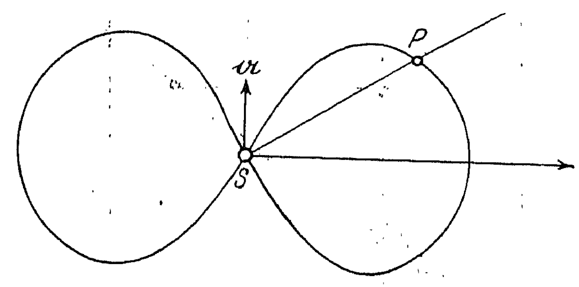


Fig. 123.
Räumliche Intensitätsverteilung bei linear-polarisierter Primärstrahlung; der Primärstrahl ist auch hier senkrecht zur Zeichenebene.

Die Anwendung der klassischen Elektrodynamik bei dem Streuprozeß liefert nämlich nicht nur die Intensitätsverteilung in der Umgebung eines Streustrahlers, sondern beschreibt die von den mitschwingenden Elektronen ausgehenden Kugelwellen erschöpfend in bezug auf alle Eigenschaften: Amplitude, Polarisation, Phase, Kohärenz. Wenn eine unpolarisierte Welle auf einen Körper fällt, so werden die Elektronen in ihm wegen des transversalen Charakters nur in einer Ebene senkrecht zur Strahlrichtung zum Mitschwingen angeregt werden, wie dies die Fig. 122 darstellt, in welcher die Richtung eines einfallenden Strahles senkrecht zur Papierebene gedacht ist; die Pfeile bedeuten die Amplitude der angeregten Elektronen, sie sind in jeder Richtung der Papierebene gleich verteilt. Wenn man die Streustrahlung unter einem Winkel von 90° beobachtet, in dem vorliegenden Falle also die Strahlung, welche in der Papierebene in irgendeiner Richtung, z. B. $\mathfrak{r}$ ausgeht, so werden diejenigen Elektronen in dieser Richtung maximale Streustrahlung beitragen, deren Beschleunigungsvektor senkrecht hierzu steht, deren Amplitude also in die Richtung $\mathfrak{a}$ weist. Diejenigen Elektronen, deren Beschleunigungsvektor parallel zu $\mathfrak{r}$ liegt, strahlen in die Richtung $\mathfrak{r}$ überhaupt nicht, und von den dazwischen liegenden wird in der Richtung $\mathfrak{r}$ nur die jeweilig zu $\mathfrak{r}$ senkrechte Schwingungskomponente zur Geltung kommen. Dies hat zur Folge, daß das in der Richtung $\mathfrak{r}$ abgehende Licht nur aus Erregungen parallel zur Richtung $\mathfrak{a}$ zusammengesetzt ist, daß es also linear vollständig polarisiert erscheint. Läßt man dieses Licht wiederum auf einen Streustrahler fallen, wie dies in der Fig. 123 dargestellt ist, worin $\mathfrak{a}$ die Polarisationsrichtung bedeutet, so werden nunmehr die Elektronen im Streustrahler nicht mehr nach allen Richtungen zum Mitschwingen angeregt werden, sondern nur nach der mit dem Pfeil bezeichneten, zu $\mathfrak{a}$ parallelen Richtung; sie strahlen also die maximale Intensität

senkrecht zu α und die Intensität Null in der Richtung von α aus. Untersucht man daher die Intensität der gestreuten Strahlung in der Umgebung von S, so hat man eine Verteilung zu erwarten, welche in der Fig. 123 wiedergegeben ist. Die gesamte räumliche Intensitätsverteilung erhält man, wenn man die Kurve dieser Figur um die Richtung α als Achse rotieren läßt; die Intensität in einem bestimmten herausgegriffenen Punkt P ist also unabhängig von ϑ und proportional zu $\sin^2 \varphi$, wenn φ den Winkel zwischen α und SP mißt.

Wenn die einfallende Strahlung unpolarisiert ist, erhält man durch Mittelwertbildung eine räumliche Intensitätsverteilung, wie sie die Fig. 124 zeigt. Dadurch, daß man die dort gezeichnete Kurve um den einfallenden Strahl als Achse rotieren läßt, ist die in einem beliebigen Punkte P zu erwartende Intensität gegeben.

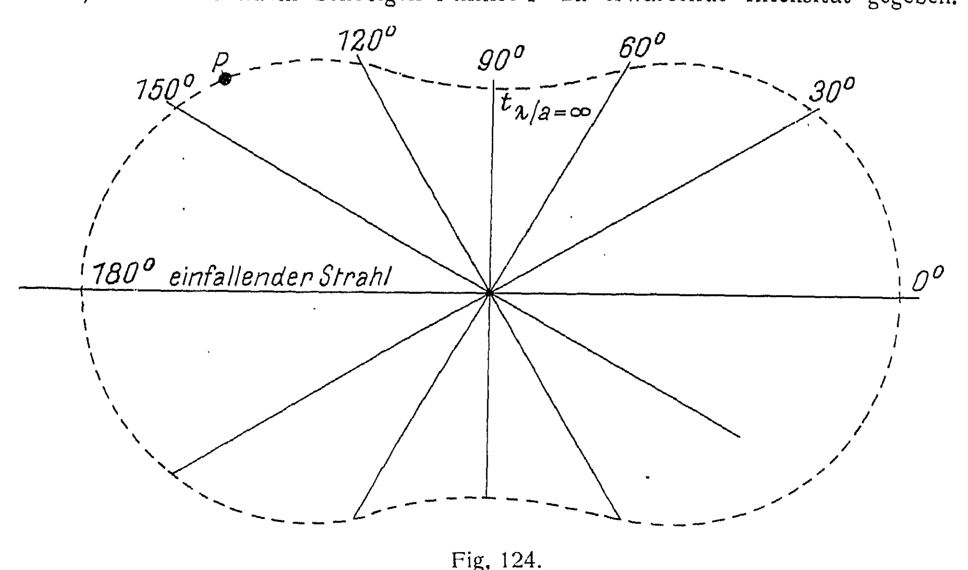


Fig. 124.
Räumliche Intensitätsverteilung bei unpolarisierter Primärstrahlung.

Sie ist unabhängig von φ und als Funktion von ϑ durch

$$J_\vartheta = J_0 (1 + \cos^2 \vartheta) \cdot \frac{N}{r^2} \, 3{,}25 \cdot 10^{-26}$$

bestimmt.

Die Experimente haben gezeigt, daß die aus der klassischen Vorstellung fließenden Polarisationsforderungen in vollem Umfange zutreffen. So zeigt z. B. die Fig. 125 eine photographisch aufgenommene Polarisationskurve, aus welcher hervorgeht, daß in der Tat an der Stelle $\varphi = 0$ sich ein Minimum befindet, während an den Stellen $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ zwei symmetrisch gelegene Maxima auftreten. Die Photometrierung dieser Kurve ist in Fig. 126 wiedergegeben. Man sieht, daß sie mit der theoretisch geforderten Intensitätsverteilung (kreisförmige Punkte) recht gut übereinstimmt.

Die Untersuchung der gestreuten Röntgenstrahlung hat noch eine andere Erscheinung aufgedeckt, welche für das Wesen der Elementarprozesse beim Zerstreuen besondere Bedeutung besitzt: Die Anwesenheit der von A. H. Compton entdeckten **Comptonstrahlung** [8]. Es hat sich nämlich gezeigt, daß neben den in der Übersicht auf S. 106 aufgezählten Energieformen noch eine weitere Strahlung den Streukörper verläßt, deren Wellenlänge etwas kleiner ist als die des Primärlichtes und mit dieser in einer ganz charakteristischen Beziehung steht,

welche auf die Art ihrer Entstehung weitgehende Schlüsse zuläßt. So wie bei der wahren Absorption ein herausgegriffenes Atom in besonders intensive Wechselwirkung mit der einfallenden Strahlung tritt, so gibt es auch — dahin weisen alle Eigenschaften der Comptonstrahlung — bei der bloßen Zerstreuung Vorgänge, bei denen ein bevorzugtes Elektron sich in der Zerstreuung des einfallenden Lichtes ganz besonders stark beteiligt. Die von der klassischen Theorie geforderte

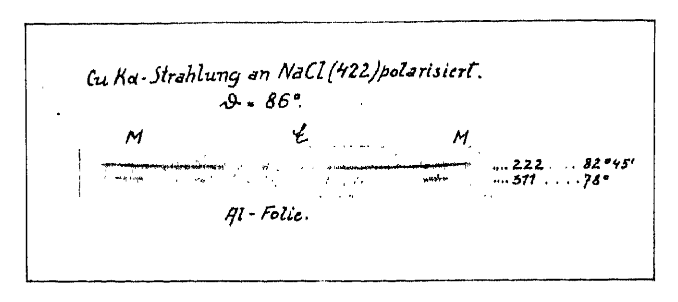


Fig. 125.
Der Buchstabe 𝔈 bezeichnet die Stelle $\varphi = 0$; während M an den Stellen $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ steht.

Gleichberechtigung der Elektronen beim Streuvorgang ist also nicht vorhanden. Vielmehr deuten die Versuchsergebnisse darauf hin, daß die einfallende Strahlung so wirkt, wie wenn voneinander mehr oder weniger unabhängige Lichtquanten in ihr vorhanden wären, welche durch „Zusammenstoß" mit den Elektronen der bestrahlten Substanz zerstreut werden, wobei ein Lichtquant nur mit einem

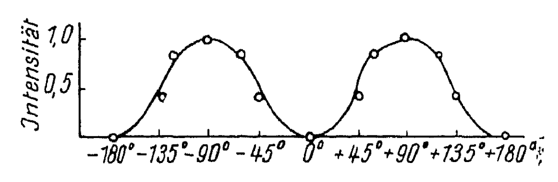


Fig. 126.
Photometrierung der Polarisationsaufnahme Fig. 126.

bestimmten Elektron in Wechselwirkung tritt. Wenn man über den Zusammenstoß selbst lediglich die Voraussetzung macht, daß die Erhaltungssätze für Impuls und Energie ihre Gültigkeit bewahren, so erhält man sämtliche bisher experimentell erforschten Eigenschaften der Comptonstrahlung in befriedigender Weise wiedergegeben. Über die Intensität dieser Strahlung und ihre räumliche Verteilung in der Umgebung des Streustrahlers sind die Versuche noch nicht abgeschlossen, aber es scheint so, als ob sie von den in Fig. 8 wiedergegebenen nicht allzu stark abweichen würden.

2. Vorläufiges über die Interferenz der Röntgenstrahlen an Kristallen; das Braggsche Reflexionsgesetz.

Schon im ersten Kapitel dieses Abschnitts ist erwähnt worden, daß die normale, durch Gleichung (1) gegebene, Intensitätsverteilung der zerstreuten Röntgenstrahlung nur dann zu erwarten ist, wenn zwischen den beugenden Elektronen keinerlei Phasenbeziehungen bestehen; es hat sich gezeigt, daß schon bei schwereren Atomen diese Voraussetzung nicht mehr völlig zutrifft, daß man also hier bereits ein Zusammenwirken mehrerer Beugungszentren vor sich hat, welches durch die zwischen ihnen bestehenden geometrischen Phasenbeziehungen geregelt ist. Daß bei dieser Art des Zusammenwirkens keine scharfen Maxima entstehen, hängt damit zusammen, daß nur sehr wenige Elektronen, nämlich diejenigen, welche den Atomkern eng umschließen, mit ihren sekundären Kugelwellen zu diesem Effekt beitragen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Phasenbeziehungen benutzt, welche bei der Bestrahlung eines Kristalls durch die regelmäßige Anordnung der Atome im Raum noch zu den oben erwähnten hinzutreten. Denn hier sind sehr viele Beugungszentren (von der Größenordnung 10^{18} pro Kubikzentimeter) durch bestimmte geometrische Bedingungen miteinander verbunden und es überlagern sich bei der Interferenz sehr viele einzelne Erregungen, so daß man scharfe Interferenzmaxima zu erwarten hat. Durch die von M. v. Laue vorhergesagten und auch von ihm in Gemeinschaft mit W. Friedrich und P. Knipping experimentell festgestellten Interferenzerscheinungen an Kristallgittern hat sich das Studium der gestreuten Röntgenstrahlung zu einem der mächtigsten Hilfsmittel für die physikalische Forschung entwickelt.

Zwei Richtungen wurzeln in der Anwendung dieser Methode: Die Untersuchung der Röntgenstrahlen mit Hilfe von Kristallen und die Erforschung der Kristalle mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Die erste Arbeitsrichtung hat zu einer tiefgehenden Kenntnis der Struktur des einzelnen Atoms geführt, während wir den Arbeiten, welche die andere Richtung verfolgen, wichtige Aufschlüsse über die Natur der festen Körper verdanken.

In dem zweiten Abschnitt der vorliegenden Darstellung sollen die Methoden geschildert werden, welche die Untersuchung der Röntgenstrahlen mit Hilfe von Kristallgittern ermöglichen; man nennt sie in ihrer Gesamtheit die Spektroskopie der Röntgenstrahlen, da es sich hierbei wie bei der optischen Spektroskopie im wesentlichen darum handelt, eine bestimmte Röntgenstrahlung auf ihre spektrale Zusammensetzung zu untersuchen, also die in ihr enthaltenen Wellenlängen möglichst genau festzustellen.

Zur Bestimmung der Wellenlänge ist ähnlich wie bei der Verwendung künstlicher Gitter in der Optik eine den Interferenzvorgang beherrschende Gleichung nötig; sie verknüpft die gesuchte Wellenlänge λ des Lichtes mit einem Winkel ϑ, dessen Messung den Inhalt des Versuchs ausmacht, und mit einer Größe d, welche für das verwendete Gitter charakteristisch ist, im optischen Falle mit dem Abstand der Gitterstriche, der sogenannten Gitterkonstanten. Bei einem Kristallgitter, welches eine dreidimensionale periodische Mannigfaltigkeit darstellt, sind die Verhältnisse im allgemeinen verwickelter; es läßt sich nicht

durch eine einzige Größe in bezug auf seine beugende Wirkung völlig charakterisieren; die Angabe einer „Gitterkonstanten" hat für einen Kristall keinen Sinn, da der Abstand gleichartig wirkender Beugungszentren ganz von der Richtung abhängig ist, in welcher man den Kristall durchschreitet. Wenn man sich aber für den Aufbau des Kristalls selbst zunächst nicht interessiert, sondern nur fragt, wie man ihn zur Spektroskopie der Röntgenstrahlen verwenden kann, so erhält man auch hier eine Beziehung, die ebenso einfach ist, wie die in der optischen Gitterspektroskopie verwendete und die bei fast allen röntgenspektroskopischen Arbeiten ausreicht. In diesem Abschnitt soll daher bloß diese von W. H. und W. L. Bragg aufgefundene Gleichung, das Braggsche Reflexionsgesetz, abgeleitet und die genauere Darstellung der Vorgänge bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen an Kristallen auf den nächsten Abschnitt verwiesen werden, welcher die Untersuchung von Kristallen mit Röntgenstrahlen behandeln wird.

Die Braggschen Versuche zeigen, daß natürliche Kristallebenen, z. B. die Spaltfläche des Steinsalzes oder die Begrenzungsebenen des Bergkristalls, Röntgenstrahlen unter gewissen Verhältnissen spiegeln können, und daß hierbei zum Teil diejenigen Gesetze ihre Geltung behalten, welche auch die Spiegelung des optischen Lichtes beherrschen: Der auffallende Strahl liegt mit dem reflektierten und mit dem Lot im Spiegelungspunkte in einer Ebene, der Einfallswinkel ist gleich dem Reflexionswinkel. In einer Hinsicht aber unterscheidet sich die Reflexion der Röntgenstrahlen sehr wesentlich von der optischen Reflexion. Während letztere unter jedem beliebigen Winkel erfolgt, tritt Reflexion monochromatischer Röntgenstrahlen nur unter einem ganz bestimmten, für die eingestrahlte Wellenlänge und für den verwendeten Kristall charakteristischen Winkel auf. Dies liegt daran, daß der letztere Vorgang, gemessen mit der Wellenlänge des Röntgenlichtes, ein räumlicher ist. Infolge des großen Durchdringungsvermögens wird nämlich die einfallende Strahlung nicht nur von der Oberfläche des Kristalls reflektiert, sondern auch noch von einer großen Zahl darunterliegender Ebenen, so daß die Eindringungstiefe des Strahles in den Kristall groß gegen die Wellenlänge des Lichtes ist und der ganze Vorgang ein räumlicher genannt werden muß.

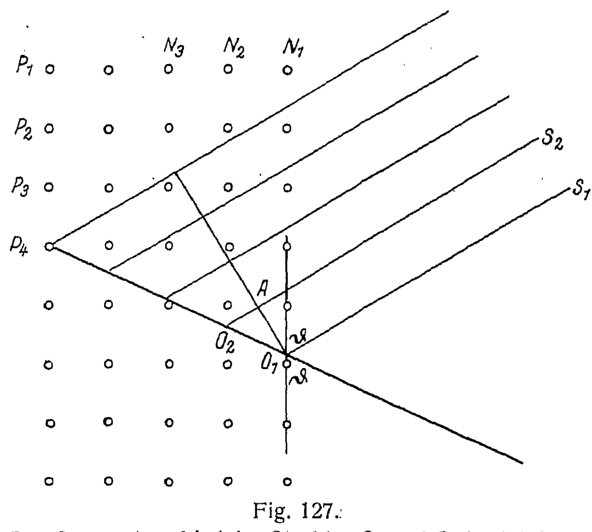


Fig. 127.
Der Gangunterschied der Strahlen S_1 und S_2 ist $2d \sin \vartheta$.

Die Fig. 127 illustriert die hier vorliegenden geometrischen Verhältnisse. Die Punkte P_1, P_2 usw. mögen die Atome des Kristalls vorstellen, an welchem die Interferenzerscheinungen hervorgebracht werden. Sie liegen, den Vorstellungen der kristallographischen Strukturtheorie gemäß, in den Punkten eines Raumgitters, welches in der Zeichnung durch ein ebenes Netz ersetzt ist. Wenn eine Reflexion der Röntgenstrahlen in der Gitterebene — Netzebene — N_1 (welche in der Figur nur als Gittergerade auftritt) stattfindet, so braucht wegen der Gleichheit von Einfall- und Abgangswinkel (beide hier und im Folgenden mit ϑ bezeichnet) auf die spezielle Verteilung der beugenden Punkte in dieser Ebene selbst keine Rücksicht mehr genommen zu werden, da die Verschiebung

eines Punktes in der Ebene zu keinen neuen Phasendifferenzen Anlaß gibt. Man kann sich daher die Gesamtheit der beugenden Teilchen über die Ebene gleichmäßig verteilt denken und dieser in Summa ein gewisses Reflexionsvermögen zuschreiben. Wenn nun ein monochromatischer Röntgenstrahl auf ein derartig idealisiertes Gebilde fällt, so wird jede der vielen hintereinander liegenden Netzebenen N, eine ihrem Beugungsvermögen entsprechende sekundäre Welle entsenden, deren Energie dem Primärstrahl beim Durchtreten der Netzebene entzogen worden ist. Diese sekundären Wellen werden sich nach dem Interferenzprinzip überlagern und in ihrer Gesamtheit die gestreute Strahlung bilden. Dabei wird im allgemeinen gleich häufig Verstärkung und Schwächung der sekundären Wellenzüge durch das Zusammenwirken auftreten, nur in einem ganz besonderen Falle werden sich alle sekundären Erregungen zusammen verstärken, nämlich dann, wenn die Gangunterschiede zwischen den von den verschiedenen Netzebenen ausgehenden Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der einfallenden Wellenlänge sind.

Um zu sehen, unter welchen Bedingungen dies der Fall ist, haben wir zunächst diese Gangunterschiede zu berechnen. Zwischen dem Strahl S_1 und dem Strahl S_2 ist der Gangunterschied gegeben durch

$$A O_2 + O_2 O_1 .$$

Wenn ϑ der Winkel ist, welchen der einfallende Strahl mit der Oberfläche der Ebene einschließt, und d den Abstand zweier aufeinander folgender Netzebenen N_1 und N_2 mißt, ist

$$O_1 O_2 = \frac{d}{\sin\vartheta}$$

und

$$O_2 A = \frac{d \cos 2\vartheta}{\sin\vartheta} .$$

Der gesamte Gangunterschied beträgt also

$$A O_2 O_1 = 2 d \sin\vartheta$$

Wenn diese Wegdifferenz gleich einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Wellenlänge ist, verstärken sich alle zusammenwirkenden Netzebenen, und man wird ein Maximum der gestreuten Intensität zu erwarten haben. Die Gleichung

$$2 d \sin\vartheta = n \lambda \qquad (9)$$

ist also die Bedingung dafür, daß Reflexion an einer Netzebene stattfindet; sie ist bei gegebener Strahlung und gegebenem Kristall eine Bestimmungsgleichung für den Winkel ϑ, unter welchem allein die Reflexion auftreten kann. Dreht man den Kristall ein wenig aus dieser Stellung heraus, so hat dies zur Folge, daß die Erregungen, welche von den hintereinander liegenden Netzebenen ausgehen, sich nicht mehr sämtlich unterstützen, sondern sich bald verstärken, bald schwächen, so daß die gestreute Strahlung in keiner Richtung besondere Intensität zeigt. Die Zahl n in der Gleichung (9) kann dabei jeden beliebigen ganzzahligen Wert annehmen. Physikalisch heißt dies, daß der Gangunterschied eine Wellenlänge, zwei Wellenlängen oder auch mehr ganze Wellenlängen betragen kann. Dasjenige Interferenzmaximum, welches durch den Gangunterschied einer Wellenlänge zustande kommt, nennt man die „erste Ordnung“ des entstehenden Spektrums, das Maximum, welches einem Gangunterschied zweier Wellenlängen entspricht, die zweite usf.

Die Bedeutung der Gleichung (9) kann man sich am direktesten anschaulich machen, wenn man einen gut ausgebildeten Steinsalzkristall vor ein Röntgenrohr

stellt, welches im wesentlichen monochromatische Strahlung entsendet, also z. B. vor ein Metallrohr mit Eisenantikathode, und die auf den Kristall fallende Strahlung durch zwei Schlitze bis zu einem Divergenzbereich von etwa 5^0 einengt. Wenn man hinter dem Kristall einen Leuchtschirm aufstellt, so sieht man zuerst bloß den durchgehenden Primärstrahl. Dreht man nun den Kristall langsam um eine Achse senkrecht zum Röntgenstrahl, so sieht man plötzlich neben dem Primärstrahl auch den reflektierten als dünne Linie auftreten, er bleibt während einer Drehung von etwa 5^0 mit konstanter Intensität sichtbar und verschwindet sofort wieder, wenn man den Kristall über diesen Bereich hinausgedreht hat. Es ist dann eine Zeitlang neben dem Primärstrahl nichts zu sehen, bis nach Drehung um einen Winkel, welcher den doppelten Sinus besitzt, die zweite Ordnung der Reflexion wiederum als scharfe Linie von wesentlich geringerer Intensität sichtbar wird. Auch diese Linie bleibt beim Weiterdrehen eine Zeitlang vorhanden und verschwindet ganz plötzlich, wenn man den reflexionsfähigen

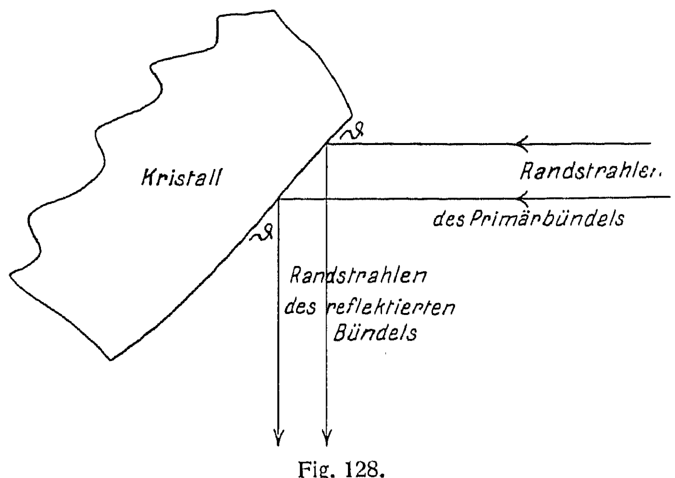


Fig. 128.
Paralleles Licht; gedrehter Kristall.

Bereich verlassen hat. Je enger man das einfallende Bündel ausblendet, um so kürzere Zeit sind die reflektierten Linien sichtbar, um so schwerer ist es, sie auf dem Leuchtschirm zu entdecken.

Beim Spektroskopieren von Röntgenstrahlen benutzt man im wesentlichen eine Anordnung, welche die eben geschilderte qualitative Demonstration des Braggschen Gesetzes einer Messung zugänglich macht; man erfüllt die Reflexionsbedingung dadurch, daß man den Kristall eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von ϑ-Werten einnehmen läßt, so daß man sicher sein kann, daß der von Gleichung (9) geforderte ϑ-Wert auch darunter ist. Das in diesem Augenblick auftretende reflektierte Strahlenbündel wird aufgefangen und der Winkel zwischen ihm und dem Primärstrahl gemessen. Man kann die kontinuierliche Mannigfaltigkeit von ϑ-Werten auch dadurch erreichen, daß man den Kristall festhält, aber dem einfallenden Lichtbündel einen Divergenzbereich gibt, welcher groß genug ist, um das Erfülltsein der Gleichung (9) an einer bestimmten Stelle zu garantieren und man kann schließlich sowohl den Kristall drehen, als auch ein weit geöffnetes Bündel benutzen. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Methoden der Spektroskopie aufgezählt und ihre Vor- und Nachteile besprochen werden.

a) Paralleles Licht, gedrehter Kristall. Die geometrischen Verhältnisse zeigt die Fig. 128. Wenn das Licht völlig parallel ist und die Braggsche Beziehung streng gilt, dann ist bei geringer Eindringungstiefe in den Kristall

das austretende Bündel von derselben Dicke wie das einfallende, die Linie also stets so breit wie der verwendete Spalt. Die Reflexion selbst findet bei der Drehung des Kristalls nur während einer sehr kurzen Zeit statt, die ganze übrige Zeit der Umdrehung verläuft ergebnislos. Experimentell ist es aber nicht möglich, völlig paralleles Röntgenlicht zu realisieren, weil es hierfür keine Linsen gibt; man kann jedoch im besten Fall eine Divergenz von nur wenigen Sekunden erreichen. Die Gleichung (9) gilt ebenfalls nicht mathematisch streng, sondern nur mit einer allerdings sehr guten Näherung; die von ihr geforderte mathematische Schärfe der Reflexionsstellung ist in Wirklichkeit zu einem kleinen Bereich von einigen Sekunden Breite verzerrt. Wenn man sehr gute Kristalle verwendet, so ist in der Tat beim Durchdrehen eines Kristalls die Reflexionsbedingung nur während eines sehr kleinen Winkelbereiches erfüllt und die Ausbeute an wirksamer Expositionszeit ist eine sehr geringe. Dies hat zur Folge, daß die geschilderte Art zu spektroskopieren für diejenigen Messungen, bei denen es bloß auf die Lage der Linien ankommt, also für Wellenlängenbestimmungen, nicht die vorteilhafteste ist.

b) Divergentes Licht, feststehender Kristall. Die geometrischen Verhältnisse zeigt die Fig. 129. Der Divergenzbereich des Lichtes besitzt einen bestimmten Vorrat an ϑ-Werten ($\vartheta_{\min} < \vartheta < \vartheta_{\max}$), welcher es ermöglicht, daß für gewisse Wellenlängen die Reflexionsbedingung erfüllt ist; je größer der Divergenzwinkel, um so größer ist auch der durch den Kristall auf die Platte abgebildete Spektralbereich. Nehmen wir an, es werde auf diese Weise die K-Serie eines mittelschweren Elements untersucht; sie besteht im wesentlichen aus vier scharfen Linien, deren Wellenlängen so nahe beisammen liegen, daß ein Öffnungswinkel $\varepsilon = \vartheta_{\max} - \vartheta_{\min}$ von etwa 3^0 bereits genügt, um für sie alle die Reflexionsbedingung erfüllt sein zu lassen. Die $K\alpha_1$-Linie von der Wellenlänge λ_1 wird z. B. unter einem Winkel reflektiert, welcher dem mit 1 bezeichneten Strahlengang in der Fig. 129 entspricht. Alle anderen Punkte des Kristalls können diese Linie nicht reflektieren, obwohl sie von ihr getroffen werden, weil nicht der mit λ_1 und d in die Gleichung (9) passende Einfallswinkel ϑ_1 vorhanden ist. Es wird also auf der Platte eine scharfe Linie entstehen, aus deren Entfernung vom Primärstrahl man den Reflexionswinkel der $K\alpha_1$-Linie und somit ihre Wellenlänge bestimmen kann; die Reflexion selbst findet während der ganzen Dauer der Aufnahme statt, die ganze Expositionszeit wird also ausgenutzt. Dasselbe gilt für die $K\alpha_2$-Linie, $K\beta_1$-Linie usw. Daraus geht hervor, daß diese Methode die Primärenergie sehr vorteilhaft ausbeutet; sie besitzt aber gewisse Mängel.

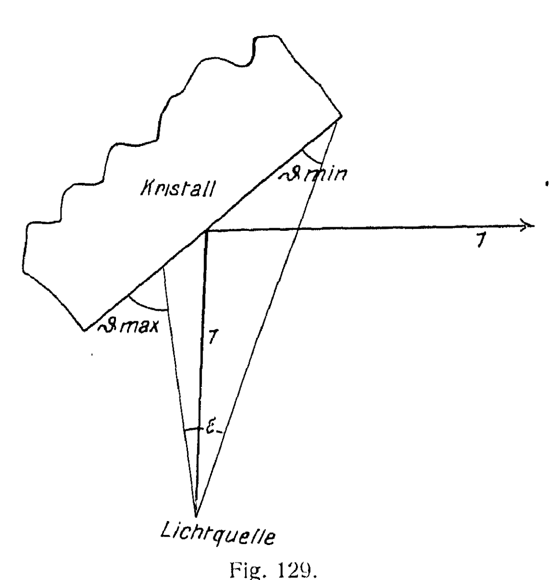


Fig. 129.
Divergentes Licht; feststehender Kristall.

Zuerst ist nämlich nötig, daß die Intensität der $K\alpha_1$-Linie über den ganzen Öffnungswinkel ε des einfallenden Strahls völlig gleichmäßig verteilt sei, denn wenn das nicht der Fall ist, so kann diese Linie unter Umständen, nämlich dann, wenn gerade in der Reflexionsrichtung keine Intensität vorhanden ist, völlig übersehen werden.

In Wirklichkeit hat man ferner niemals eine punktförmige Lichtquelle vor sich, sondern stets eine ausgedehnte. Wenn nun eine bestimmte Stelle der Antikathode besonders stark leuchtet, was häufig dann vorkommt, wenn diese nicht aus einer massiven Metallplatte besteht, sondern eine in Pulverform aufgeschmierte Substanz trägt, dann trifft das von dieser Stelle ausgehende besonders intensive kontinuierliche Röntgenlicht den Kristall unter einem bestimmten Winkel ϑ. Da dieses Licht eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Wellenlängen besitzt, kann darunter auch eine sein, für welche an der Stelle ϑ die Reflexionsbedingung erfüllt ist. Es wird dann diese Wellenlänge aus dem besonders intensiven Bremsstrahlspektrum herausreflektiert und erscheint auf der Platte als scharfe Linie. Die größte Schwierigkeit bei der Anwendung dieser Methode liegt aber darin, daß die verwendeten Spektrometerkristalle niemals völlig einheitlich sind; vielmehr bestehen auch die besten natürlichen Kristalle (mit Ausnahme weniger ganz ausgesuchter Stücke) aus vielen miteinander verwachsenen kleinen Teilchen, welche fast genau die gleiche Orientierung besitzen. Wenn aber in der Fig. 129 die Kristallfläche nicht eine exakte Ebene ist, dann kann für ein und dieselbe Wellenlänge die Reflexionsbedingung an verschiedenen Stellen des Kristalls gleichzeitig erfüllt sein und die Linie wird an verschiedenen dicht nebeneinander liegenden Stellen auf die Platte reflektiert: man erhält statt einer Linie deren mehrere. Besonders dieser letztere schwer zu vermeidende Umstand hat zur Folge, daß man die Methode des festen Kristalls zum Spektroskopieren nurmehr selten anwendet.

c) Divergentes Licht und bewegter Kristall.

α) Die Fokussierungsmethode. Bei divergentem Licht und bewegtem Kristall kann man nur unter speziellen Umständen eine spektrale Zerlegung des einfallenden Lichts erwarten, nämlich dann, wenn man die reflektierten Strahlen fokussiert. Ein Prinzip der Fokussierung ist aus der Fig. 130 zu ersehen. S stellt den Spalt dar, KK ist der um die Achse A drehbar montierte Kristall. Legt man nun durch A als Mittelpunkt einen Kreis, welcher durch den Punkt S hindurchgeht, so sieht man leicht ein, daß ein beliebiger Punkt P auf der Peripherie dieses Kreises den Sammelpunkt aller reflektierten Röntgenstrahlen von einer bestimmten Wellenlänge darstellt. Wenn die einfallende Strahlung rein monochromatisch ist, wird in der Stellung KK nach dem Punkt P z. B. nur diejenige Strahlung reflektiert, welche den Kristall im Punkte A unter dem Winkel ϑ trifft. Dreht man nun den Kristall ein wenig weiter ($K'K'$), so ist die Reflexionsbedingung für dieselbe Wellenlänge an einer anderen Stelle des eingestrahlten Winkelbereichs erfüllt. Die Reflexion findet daher auch an einer anderen Stelle der Oberfläche statt; trotzdem wird die reflektierte Strahlung wiederum in den Punkt P gelangen, da alle über derselben Sehne SP errichteten Peripheriewinkel sich mit 2ϑ auf 180^0 ergänzen. Diese Peripheriewinkel sind aber alle gleich; es sind also auch die Reflexionswinkel gleich groß und daher auch die Wellenlängen. Während der Drehung des Kristalls wird also eine bestimmte Wellenlänge von seinen verschiedenen Teilen reflektiert und die Gesamtheit aller reflektierten Strahlen im Punkte P gesammelt.

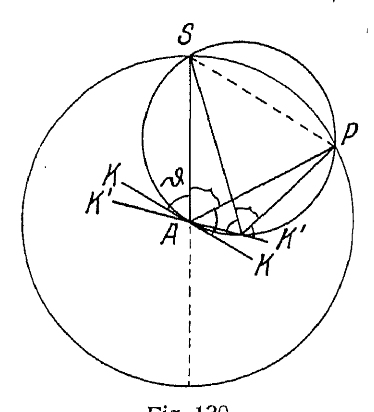


Fig. 130.
Schematische Darstellung der Fokussierungsmethode nach BRAGG. (Erklärung der Buchstaben befindet sich im Text.)

Fehler des Kristalls kommen hierbei nicht mehr zur Geltung, da dieser ja doch gedreht wird und eine schon von vornherein vorhandene Mannigfaltigkeit

an Lagen nur denselben Effekt haben könnte wie das Drehen. Hier stört es auch nicht, wenn in einer bestimmten Richtung besonders intensive Bremsstrahlung ausgesandt wird, da diese bei der Reflexion an dem gedrehten Kristall in ein verwaschenes Band auseinandergelegt wird und auf keinen Fall eine scharfe spektrale Linie vortäuschen kann. Bei der Fokussierungsmethode erfolgt ebenfalls während der ganzen Expositionszeit oder wenigstens während eines großen Teils derselben Reflexion, so daß die einfallende Intensität gut ausgenutzt wird. Allerdings bringt hier die Forderung, daß Spalt und Platte genau gleich weit vom Kristall entfernt sein müssen, mit sich, daß man mit dem Kristall sehr weit vom Röntgenrohr weggehen muß, so daß der Winkelbereich, über welchen fokussiert wird, meist nicht allzu groß und die Flächenhelligkeit des bestrahlten Kristalls recht gering ist. Man kann den Winkelbereich dadurch vergrößern, daß man sehr ausgedehnte Kristallplatten nimmt, doch ist es aus Materialgründen nicht leicht möglich, hierbei über eine Länge von 5 cm wesentlich hinauszugehen. Meist verwendet man Kristalle von 1 cm Höhe und 2 cm Länge, welche in einer Entfernung von 20 cm vom Spalt noch einen Öffnungswinkel von etwa 10^0 fokussieren.

Die zu erwartende Breite der Linie ist immer gleich der Breite des Spaltes, da durch den Reflexionsvorgang nichts als eine Abbildung des Spaltes auf die Platte vermittelt wird. Bei der Konstruktion der Fig. 130 ist allerdings vorausgesetzt, daß die Reflexion nur oder wenigstens fast nur an der Oberfläche des Kristalls erfolgt, was in Wirklichkeit natürlich nicht der Fall ist. Immerhin trifft diese Voraussetzung speziell bei weichen Strahlungen so gut zu, daß die Fokusierung wohl als die beste spektroskopische Methode für solche Strahlen anzusprechen ist. Auch bei mittelhartem Licht ($1-1^1/_2$ Å) ist im Falle idealer Kristallbeschaffenheit die „halbe" Eindringungstiefe des Primärstrahls, also diejenige Tiefe, in welcher ihm durch die Reflexion bereits die Hälfte seiner Energie entzogen ist, mit etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mm zu schätzen, so daß die Verbreiterung der Linie durch die nicht erfüllte Forderung — Reflexion an der Oberfläche — etwa diesen Wert erreicht. Da man mit den Spaltbreiten wohl nicht unter 0,01 mm hinuntergeht, fällt die durch die Fokussierung bewirkte Unschärfe der Linien gegenüber der Spaltbreite nicht ins Gewicht.

β) Die Schneidenmethode. Eine Vereinigung sämtlicher reflektierten Strahlen von gleicher Wellenlänge ist bei gedrehtem Kristall und divergentem Licht auch noch dadurch möglich, daß man die Platte gleichzeitig mit dem Kristall bewegt. In der Fig. 131 ist ein Kristall K gezeichnet, welchem eine Schneide aus stark absorbierendem Material in geringem Abstand entgegengestellt ist. Der Kristall wird von einem konvergenten Bündel beleuchtet. Eine bestimmte Wellenlänge λ, welche hierbei zur Reflexion kommen möge, verläßt die Kristalloberfläche unter dem Winkel ϑ und erreicht daher die Platte im Punkte P. Wenn man nun die ganze Anordnung Kristall plus Platte um die Achse A dreht, so wird die Wellenlänge λ so lange reflektiert werden, als in dem Konvergenzbereich des Lichtes der richtige Einfallswinkel vorhanden ist und sie wird den Kristall stets unter demselben Winkel verlassen, also stets nach dem Punkte P gelangen. Dasselbe gilt für jede andere Wellenlänge, so

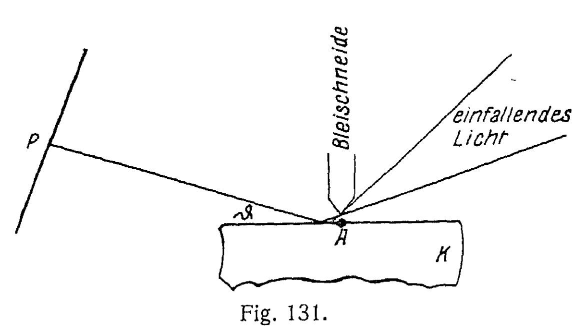


Fig. 131.
Schneidenmethode nach H. SEEMANN.

daß auf dem Film oder auf der Platte ein Spektrum des einfallenden Lichtes erhalten wird. Der Reflexionsvorgang selbst findet für ein bestimmtes λ während eines verhältnismäßig großen Teiles der Schwenkung um die Achse A statt; wenn man den gesamten Schwenkungswinkel nicht allzu groß wählt (meist 45^0); die Primärintensität wird also gut ausgenutzt.

Die Spaltbreite ist gegeben durch den doppelten Abstand der Schneide vom Kristall plus der Eindringungstiefe der verwendeten Strahlen in das Kristallinnere, projiziert auf die Blickrichtung. Sie läßt sich durch das nahe Heranbringen der Schneide an den Kristall stark verkleinern, so daß man sehr scharfe Linien erhalten kann, wenn die Eindringungstiefe der Strahlung nicht zu groß ist. Bei sehr harten Strahlen (z. B. bei der K-Serie von Wolfram oder Platin) und bei Spektrometerkristallen, welche aus leichten Elementen bestehen (z. B. $CaCO_3$ oder Zucker), tritt bereits eine merkliche Verbreiterung der Linien auf. Dies erscheint auf den ersten Blick unverständlich, da ja im Falle eines idealen Kristalls der einfallende Strahl auf alle Fälle dadurch Energie verlieren muß, daß der reflektierte Strahl von ihm abgespalten wird; es tritt also neben der Massenabsorption noch die Absorption durch Reflexion, die sogenannte „Extinktion" auf, welche, wie die Theorie zeigt, zur Folge haben sollte, daß die Eindringungstiefe auf keinen Fall 10^{-3} cm übersteigt.

Dies gilt aber nur für völlig einheitlich aufgebaute Kristalle, die, wie noch später ausführlicher auseinandergesetzt werden soll, in der Natur nur äußerst selten realisiert sind; die benutzten Spektrometerkristalle selbst sind wohl niemals derartig ideale Individuen, sondern setzen sich in Wirklichkeit immer aus vielen kleinen, beinahe gleich orientierten Kriställchen zusammen. Hierdurch ist es möglich, daß gewisse Teile des Primärstrahls wesentlich tiefer eindringen, als sie es bei völliger Einheitlichkeit des Gitters infolge der Extinktion tun könnten. Diese Strahlen werden dann erst im Innern reflektiert und geben Anlaß zu einer Verbreiterung der Spektrallinien. Es ist daher wesentlich für die Spektroskopie harter Strahlen, eine Methode zu besitzen, um scharfe, gut vermeßbare Linien zu erhalten. Man erreicht dies, indem man unter Verwendung der eben besprochenen Schneidenmethode den Spalt h i n t e r den Kristall stellt und aus dem bereits reflektierten Strahl ein enges Bündel ausblendet.

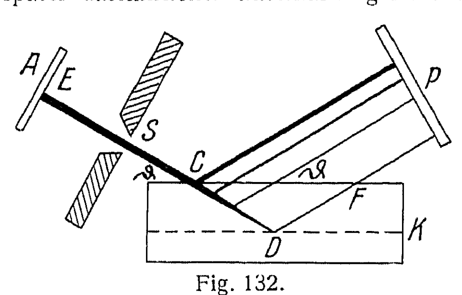


Fig. 132.
Anordnung des Spaltes hinter dem reflektierenden Kristall.

Wenn A die Antikathode und S der Spalt vor dem Kristall ist, so wird der auf diesen fallende Primärstrahl beim Eindringen in das Innere durch die Extinktion geschwächt, was in der Fig. 132 durch die Verdünnung der Linie CD angedeutet sein möge; die Reflexion findet in dem ganzen Bereich der Eindringung statt, und das auf einer Platte P zu erwartende Bild ist daher ein abgeschatteter Streifen von der Breite $CD \cos\vartheta$. Kehrt man aber den Strahlengang um, setzt man also den Spalt h i n t e r den Kristall, so erhält man in E scharfe, durch S aus dem gesamten Bündel herausgeblendete Linien.

Bei mitbewegtem Film hat man zu beachten, daß die Dispersion stets nur die Hälfte derjenigen beträgt, welche man bei bewegtem Kristall und feststehendem Film erzielt, da der Winkel zwischen Durchstoßpunkt und reflektierter Linie im ersteren Falle 2ϑ, im letzteren Falle ϑ beträgt.

Alle diese spektroskopischen Methoden gründen sich auf die Gültigkeit des BRAGGschen Reflexionsgesetzes, sie werden im nächsten Kapitel gelegentlich der Technik des Spektroskopierens noch etwas ausführlicher besprochen werden.

Hier sei noch abschließend bemerkt, daß die BRAGGsche Gleichung nicht streng gilt, sondern nur eine sehr annähernd richtige Darstellung der Vorgänge bietet.

Diese Gleichung fordert nämlich, daß der Ausdruck

$$\frac{\lambda}{2\,d} = \frac{\sin \vartheta_n}{n} \tag{10}$$

eine Konstante sein soll, wenn ϑ_n die Reflexionswinkel bei den verschiedenen Ordnungen n bedeuten. Zuerst schien dies auch der Fall zu sein, bei vergrößerter Meßgenauigkeit jedoch ergaben sich Anzeichen von Abweichungen [10], welche nach weiterer Verbesserung der Untersuchungsmethode durch SIEGBAHN sichergestellt und auch quantitativ gefaßt werden konnten. Die Tabelle 15 gibt ein Bild hierüber. Sie enthält die $\log \frac{\sin \vartheta_n}{n}$ für die ersten 10 Ordnungen, welche bei der Reflexion von verschiedenen Strahlungen an Zuckerkristallen erhalten worden sind. Man sieht, daß die Werte mit steigender Ordnung der Reflexion stark abnehmen, ein Effekt, welcher durch die Figuren 133a, b und c noch besser illustriert wird.

Tabelle 15.

$\log \frac{\sin \varphi_n}{n}$ gemessen (nach M. SIEGBAHN).

Ordnung	W $L\beta_1$	Cu $K\alpha_1$	Fe $K\beta_1$	Fe $K\alpha_1$	Va $K\alpha_1$	Si $K\alpha_1$	Sn $L\beta_1$
1	8,9269523	9,0065961	9,0635972	9,1059168	9,2174174	9,3003512	9,3482412
2	2986	0186	0590	3109	2169973	0059	3478718
3	1675	59561	0629822	2218	8777	2998780	7110
4	1032	9043	9360	1674	7914	8130	—
5	0362	8837	8975	1298	7639	—	—
6	0009	8618	—	1062	—	—	—
7	—	8400	—	—	—	—	—
8	—	8330	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—
10	8,9259594	—	—	—	—	—	—

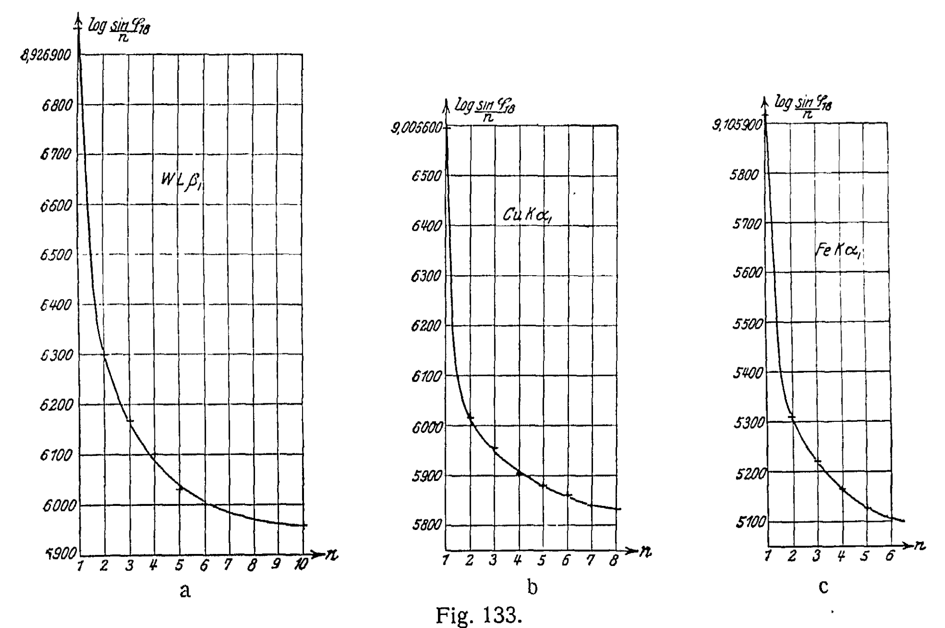


Fig. 133.

Abhängigkeit des Ausdruckes $\log \frac{\sin \varphi_n}{n}$ von n. (Nach SIEGBAHN.)

Diese Erscheinung kann man verstehen, wenn man annimmt, daß die Phasengeschwindigkeit der Röntgenstrahlen im Kristallinnern nicht genau gleich der Vakuumlichtgeschwindigkeit ist, sondern etwas von dieser abweicht, daß also Röntgenstrahlen ebenso einen Brechungsexponenten besitzen wie das sichtbare Licht. Daß dies theoretisch zu erwarten ist, geht schon aus der Tatsache der Streuung der Röntgenstrahlen hervor. Die veränderte Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in einem Körper kommt ja dadurch zustande, daß die den Körper bildenden Atome von der einfallenden Welle zum Mitschwingen erregt werden und sekundäre Kugelwellen entsenden, welche, mit der Primärwelle interferierend, ihre Phase ein wenig verschieben und so die Geschwindigkeit der Fortpflanzung verändern. Wenn z. B. eine Lichtwelle durch einen Kristall geht, so wird ihr beim Durchtreten jeder Netzebene Energie dadurch entzogen, daß die von den Punkten dieser Netzebenen ausgehenden sekundären Wellen die Primärwelle durch Interferenz schwächen; hierbei wird aber nicht nur ihre Amplitude verändert, sondern auch ihre Phase, sie erleidet also beim Hindurchtreten durch die Netzebene einen kleinen Phasensprung, welcher die veränderte Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Innern des Kristalls zur Folge hat. Ganz ähnlich ist es, wenn ein Röntgenstrahl durch einen Kristall hindurchgeht; auch dieser regt die Atome zum Mitschwingen an und wird durch die ausgesandten Sekundärwellen in Amplitude und Phase beeinflußt; allerdings sind die Phasenverzögerungen pro Wellenlänge bei Röntgenstrahlen sehr viel kleiner, so daß der Brechungsexponent ebenfalls wesentlich kleiner als für sichtbares Licht ist. Die ausführliche, von P. P. Ewald stammende Dispersionstheorie [10] läßt für den Brechungsexponenten der Röntgenstrahlen einen Wert von etwa 10^{-6} voraussehen. Dies ist ein sehr kleiner, aber bei den spektroskopischen Meßgenauigkeiten immerhin schon in Betracht kommender Wert.

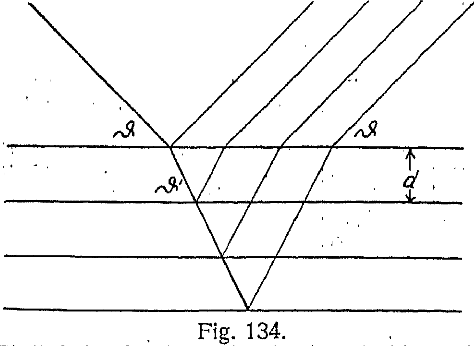


Fig. 134.
Einfluß der Brechung der Röntgenstrahlen auf die K[illegible]. Die Figur gibt nicht die quantitativen Verhältnisse; sie ist rein schematisch aufzufassen.

Durch die Brechung tritt aber eine Richtungsänderung des einfallenden Strahls im Innern des Kristalls auf, welche die in Fig. 134 gezeichneten Verhältnisse zur Folge hat. Bei der Reflexion des Strahls an den im Innern liegenden Netzebenen kommt nämlich nicht der gegen die Oberfläche gemessenen Einfallswinkel ϑ, sondern der durch die Brechung veränderte Winkel ϑ' zur Geltung, dieser ist es also, welcher mit λ und d in die Gleichung (9) hineinpassen muß, damit Reflexion erfolgen kann. Beim Spektroskopieren mißt man aber in der Reflexion den Winkel ϑ, und es ist klar, daß dieser dann nicht mehr mit λ und d zusammen die Gleichung (9) erfüllt. Die ausführliche Theorie fordert für die gemessenen Werte von $\frac{\sin \vartheta_n}{n}$ die Beziehung

$$\log \frac{\sin \vartheta_n}{n} = \frac{A}{n^2} + B\,, \tag{11}$$

worin A und B Konstante sind, von denen A aus der Wellenlänge λ und den Eigenschaften des verwendeten Kristallgitters berechenbar ist, so daß die Gleichung (11) nur eine willkürliche Konstante enthält. Sie gibt in der Tat die gefundenen Abweichungen so gut wieder, daß an der richtigen Interpretation dieser Beobachtungen wohl nicht gezweifelt werden kann.

3. Die Röntgenemissionsspektra.

A. Allgemeine Übersicht über die Emissionsspektren.

Bevor noch mit Hilfe der Interferenzerscheinungen an Kristallgittern eine exakte Spektroskopie der Röntgenstrahlen durchgeführt werden konnte, hat bereits die Absorptionsmethode besonders in den Händen von BARKLA [11] zu der Erkenntnis geführt, daß die von einem bestimmten Element ausgehende charakteristische Röntgenstrahlung im wesentlichen homogener Natur ist und aus zwei voneinander durch ihre Härte verschiedenen Teilen besteht: der K- und L-Reihe. Beide zusammen bilden die sogenannte Eigenstrahlung des Elementes. Diese ist im Gegensatz zu der stets sie begleitenden Bremsstrahlung für die verwendeten Antikathodensubstanzen charakteristisch und man kann erhoffen, aus ihrem Studium Aufschlüsse über die Struktur der sie entsendenden Atome zu erhalten.

Die Versuche ergaben, daß die K-Strahlung wesentlich härter ist als die L-Strahlung desselben Elementes und daß beide mit steigender Atomnummer an Härte rasch zunehmen. Die Eigenstrahlung einer chemischen Verbindung setzt sich additiv aus den Eigenstrahlungen der in ihr enthaltenen Elemente zusammen, wodurch sie sich als eine reine Atomeigenschaft erweist. Eine wichtige Gesetzmäßigkeit förderte die Untersuchung der Anregungsbedingungen zutage. Diese lassen sich besonders genau studieren, wenn man zur Anregung nicht Kathodenstrahlen, sondern Röntgenstrahlen selbst benutzt, wenn man also die Röntgenfluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der sie erregenden Primärstrahlung untersucht. Die anregende Strahlung muß stets härter sein als die anzuregende; eine Gesetzmäßigkeit, welche der STOKESschen Regel bei der optischen Fluoreszenz entspricht.

Durch Anwendung der Interferenzmethoden wurde die qualitative Angabe der Absorbierbarkeit einer Strahlung ersetzt durch die quantitative Angabe der Wellenlänge; die Aussage über die Homogenität der Eigenstrahlung wurde einerseits verschärft, andererseits abgeschwächt, indem man erkannte, daß die charakteristische Strahlung eines Elementes aus mehreren sehr scharfen Linien besteht. Der Abstand der anregenden Frequenz von der angeregten konnte nunmehr quantitativ bestimmt werden.

Endlich wurde durch die spektroskopische Methode von SIEGBAHN noch die Existenz zweier weiterer Eigenstrahlungen entdeckt, welche noch weicher sind als die L-Serie und welche man daher als M- und N-Serie bezeichnet hat [12].

Die Röntgenspektren der Elemente lassen sich also im Wellenlängenbereich von 0,1—10 Å in vier Gruppen einteilen: Die K-, L-, M- und N-Serie; deren jede aus mehreren scharfen Linien besteht. Bei einem bestimmten Element ist die K-Serie die härteste, die N-Serie die weichste, während die Wellenlängen sämtlicher Serien mit steigender Ordnungszahl des Elementes abnehmen. An Stelle der nach der BRAGGschen Gleichung experimentell direkt meßbaren Wellenlänge verwendet man in theoretischen Darstellungen meist die Frequenz ν, welche mit der Wellenlänge λ durch die Lichtgeschwindigkeit c zusammenhängt

$$\lambda \cdot \nu = c$$

oder auch die Wellenzahl ν', das ist die Zahl von Wellenlängen pro Zentimeter

$$\lambda \cdot \nu' = 1 .$$

Man kann dann die experimentellen Erfahrungen dahingehend zusammenfassen, daß die Frequenz aller Röntgenserien mit steigender Atomnummer des emittierenden Elementes zunimmt. Die Gesetzmäßigkeit dieser Zunahme hat sich als sehr bedeutungsvoll für die Atomphysik erwiesen. Sie wurde von H. G. H. Moseley entdeckt [13] und läßt sich durch die Gleichung

$$\nu = R\,(Z - 1)^2 \quad (R = \text{Rydberg-Konstante} = 109678\ \text{cm}^{-1}) \tag{12}$$

wiedergeben [12]. Die Fig. 135 enthält eine Übersicht über die stärksten Linien der verschiedenen Reihen bei jedem dritten Element des periodischen Systems vom Natrium bis Wolfram. Der durch die Gleichung (12) geforderte Zusammenhang zwischen der Frequenz ν und der Ordnungszahl Z tritt hier deutlich hervor. Die Formel gilt allerdings nicht ganz exakt, sondern gibt nur eine allgemeine Orientierung über die Wellenlänge beim Fortschreiten im periodischen System.

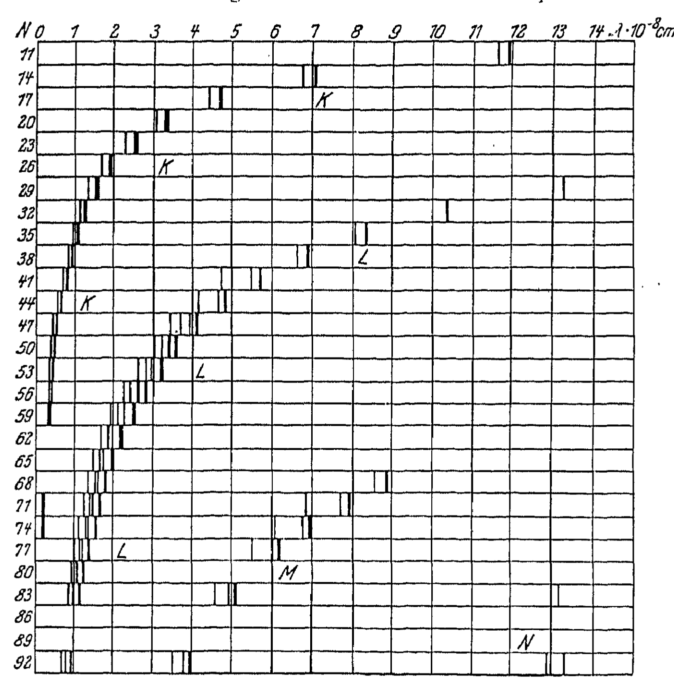


Fig. 135.
Übersicht über die Röntgenspektren. (Nach M. Siegbahn.)

Während die Frequenz ν einer Linie also nur von Z abhängt, ist die Intensität von der Spannung abhängig, vermöge der Beziehung

$$J = \varkappa\,(V - V_0)^{3/2}, \tag{13}$$

worin $\varkappa$ ein Proportionalitätsfaktor ist. Auch diese Formel gilt nicht streng. So wurde z. B. gefunden, daß die K-Emissionslinien des Molybdäns und des Palladiums eine Intensitätsänderung mit der Spannung zeigen, welche eher auf eine Proportionalität mit $(V - V_0)^2$ als mit $(V - V_0)^{3/2}$ hindeutet. Sicher steht jedoch, daß eine bestimmte Emissionslinie nur auftritt, wenn die Spannung höher gehalten wird als eine kritische Anregungsspannung oder wenn bei der Anregung von Röntgenstrahlen die Härte der anregenden Strahlung um einen ganz bestimmten Betrag die Härte der erregten Strahlung übersteigt. Und zwar ist die Wellenlänge derjenigen Strahlung, welche nötig ist, um z. B. die K-Serie des Kupfers gerade noch anzuregen, gleich jener, welche aus dem kontinuierlichen Spektrum

von einer Kupferfolie besonders stark herausabsorbiert wird: Die Anregungsgrenze für eine bestimmte Serie stimmt überein mit derjenigen Absorptionskante des Materials, welche etwas härter ist als die betreffende Serie.

Dieser Zusammenhang wirft ein besonderes Licht auf den Mc der Absorption und Emission, über welchen schon in der Einleitung z Abschnitt einige Worte gesagt worden sind.

Nach den heute über die Emission der charakteristischen Strahlung herrs den Vorstellungen ist es zur Anregung der K-Strahlung — etwa des Kupfer notwendig, daß ein Elektron der innersten Schale des Kupferatoms herausgeh und völlig aus dem Atombereich entfernt wird. Die minimale Energie, welche hierzu nötig ist, läßt sich experimentell direkt aus der Absorptionskante des Kupfers berechnen. Das Kupferatom wird nämlich, in kontinuierliches Röntgenlicht gebracht, diejenige Strahlung besonders stark absorbieren, welche Anlaß zu einem Elektronensprung aus der K-Schale an die Atomoberfläche geben kann; wenn die Strahlungsenergie kleiner ist, dann kann sie von den K-Elektronen des Kupferatoms nur gestreut, aber nicht mehr quantenmäßig absorbiert werden. Der Absorptionskoeffizient besteht daher dann nurmehr aus dem Streukoeffizienten $\sigma = Z\sigma_0$ und aus dem für die weiter außen gelegenen Elektronenschalen geltenden wahren Absorptionskoeffizienten. Er ist nach der Gleichung (8)

$$\frac{\mu_0}{n} = Z\,\sigma_0 + \left(\frac{1}{6} + \cdots\right). \tag{14}$$

Ist aber das einfallende Licht so hart, daß

$$h\nu \geqq A_K,$$

wobei A_K die Ablösungsarbeit eines K-Elektrons des Kupfers bedeutet, dann tritt auch in der K-Schale „wahre" Absorption ein und die Größe $\frac{\mu_0}{n}$ ist unter Hinzunahme des ganzen Klammerausdruckes zu berechnen:

$$\frac{\mu_0}{n} = Z\,\sigma_0 + \left(1 + \frac{1}{6} + \cdots\right). \tag{14a}$$

Die Wellenlänge derjenigen Stelle im Spektrum, an welcher dieser Sprung einsetzt, läßt sich ziemlich genau in den Absorptionsdiagrammen vermessen; man kann aus ihr direkt die Energie in erg berechnen, welche nötig ist, um z. B. ein K-Elektron des Kupfers aus dieser Schale zu entfernen und an die Atomoberfläche zu bringen:

$$E = h\nu = \frac{h\,c}{\lambda} = 1{,}2 \cdot 10^{-8}\,\text{erg}.$$

Durch die erfolgte Entfernung des einen Elektrons ist in der K-Schale des Atoms ein freier Platz entstanden: das Atom ist zur Emission einer Röntgenlinie disponiert. Die Emission erfolgt dadurch, daß irgendein Elektron, welches einer anderen Schale des Atoms angehört, unter Energieverlust in die K-Schale herabfällt und sie wiederum vervollständigt. Die hierbei freiwerdende Fallenergie (ε) wird in Form einer monochromatischen Welle nach der Gleichung

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h}$$

ausgesendet.

Die Komplettierung der K-Schale kann auf die verschiedenste Art erfolgen, denn es kann jedes der vielen, weiter außen befindlichen Elektronen den leeren

Platz einnehmen. Es gibt also eine Anregung in der K-Schale dazu Anlaß, daß hinterher in jedem einzelnen Atom eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Aussendung verschiedener monochromatischer Strahlungen besteht. Beim Cu sind außer den beiden K-Elektronen noch 27 andere Elektronen vorhanden, jedes derselben kann die K-Schale wieder vervollständigen, so daß man 27 verschiedene monochromatische Strahlungen zu erwarten hätte, welche nach einer Anregung in der K-Schale möglich sind. Tatsächlich treten aber viel weniger scharfe Linien auf, welche als K-Serie des Elementes emittiert werden. Dies weist darauf hin, daß von den 27 noch zurückbleibenden äußeren Elektronen wiederum mehrere untereinander bezüglich ihrer Energie gleichberechtigt sind, so daß z. B. beim Übergang des 25. oder 26. Elektrons in die K-Schale dieselbe Fallenergie frei und daher auch dieselbe Wellenlänge emittiert wird. Aus der Zahl der Linien der K-Serie kann man also auf die Zahl der außer dem K-Niveau im Atom noch vorhandenen Energieniveaus schließen; sie muß übereinstimmen mit den aus den Absorptionsmessungen sich ergebenden Anregungskanten, da jede Energiestufe einer Anregungsgrenze entspricht. Dies ist auch in der Tat der Fall: die Emissionslinien der Röntgenspektren vereinigen sich mit den Absorptionskanten zu einem Bild über die Vorgänge beim Aussenden monochromatischer Strahlung, welches an Geschlossenheit und Vollständigkeit unsere Kenntnis bei der Emission der optischen Spektren bereits übertrifft.

Im folgenden sollen zunächst die einzelnen Serien für sich besprochen und dann die aus dem ganzen Material auf den Atombau zu ziehenden Konsequenzen kurz dargestellt werden [14].

B. Die K-Serie.

Die Linien der K-Serie sind vermessen von den allerschwersten Elementen bis zum Lithium mit der Ordnungszahl 3. Wir kennen bereits die wichtige Gesetzmäßigkeit, welche die Wellenlängen dieser Serie regelt: die Quadratwurzeln aus den Frequenzen verhalten sich wie die Ordnungszahlen der emittierten Elemente, eine Beziehung, deren graphische Darstellung die Fig. 136 enthält. In dieser Figur sind die Werte von $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ als Funktion der Ordnungszahl Z aufgetragen, sie liegen, wie man sieht, mit ausgezeichneter Genauigkeit auf einer geraden Linie, welche jedoch nicht durch den Koordinatenanfangspunkt hindurchgeht, was zur Folge hat, daß die Ziffer 1 in dem Klammerausdruck der Gleichung

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = (Z - 1)$$

auftritt. Physikalisch bedeutet dies: es kommt nicht die ganze Kernladungszahl des Elementes für die Kraftwirkung auf die Elektronen zur Geltung, sondern es ist von ihrem Wert eine bestimmte Größe abzuziehen. Man erklärt sich diese Tatsache dadurch, daß nicht die gesamte Ladung des Kernes wirklich auf die äußeren Elektronen einwirkt, weil durch die Anwesenheit mehrerer Elektronen in großer Nähe des Kernes eine Abschirmung der Kernwirkung erfolgt. Man nennt daher diese Zahl auch die Abschirmungskonstante.

Die Frequenzen der Röntgenspektren sind im Gegensatz zu den meisten chemischen Eigenschaften der Elemente keine periodische Funktion der Atomnummer, sondern eine lineare, sie hängen nicht von der äußeren Elektronengruppierung, sondern nur von der Kernladungszahl ab. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Emissionslinien eines Elementes mit großer Annäherung dieselbe Wellenlänge beibehalten, wie immer auch die chemische Bindung dieses Elementes sein möge: die Emissionslinien einer Verbindung sind dieselben wie die der Kompo-

nenten. Daraus ergibt sich die speziell für den Chemiker wichtige Möglichkeit, auf die Röntgenspektroskopie zunächst eine qualitative chemische Analyse zu gründen, ein Vorgehen, welches sich bei der in den letzten Jahren erfolgten Entdeckung der Elemente 43, 72 und 75 in besonderem Maße bewährt hat. Nach vorhergegangener chemischer Anreicherung wurde das Vorhandensein aller drei Elemente zunächst auf röntgenspektroskopischem Wege sichergestellt [15].

Die Lage der Frequenzpunkte auf den geraden Linien in der Fig. 136 ergibt aber auch unmittelbar die Ordnungszahl eines Elementes und daher dessen Platz im periodischen System. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß trotz des abweichenden Verhaltens der Atomgewichte die Reihenfolge Kobalt-Nickel und Tellur-Jod einzuhalten ist. Bei den beiden ebenfalls im Atomgewicht nicht richtig aufeinanderfolgenden Elementen Kalium und Argon ist diese Frage experimentell noch nicht geklärt, da die K-Frequenzen des Argons nicht bekannt sind; doch kann wohl kein Zweifel herrschen, daß auch hier die Ordnungszahl für den richtigen Platz des Elementes entscheidend sein wird. Aus der Fig. 136 läßt sich aber auch ersehen, an welchen Stellen Elemente im periodischen System noch fehlen, so daß man eine lückenlose Übersicht aller möglichen Grundstoffe mit Hilfe der Emissionslinien der Röntgenspektren gewinnen kann. Es befinden sich im periodischen System noch drei offene Stellen mit den Ordnungszahlen 61, 85 und 87.

Nach dieser Übersicht über die allgemeinen Eigenschaften der K-Serie beim Fortschreiten im periodischen System wenden wir uns nun der feineren Struktur dieser Serie selbst zu.

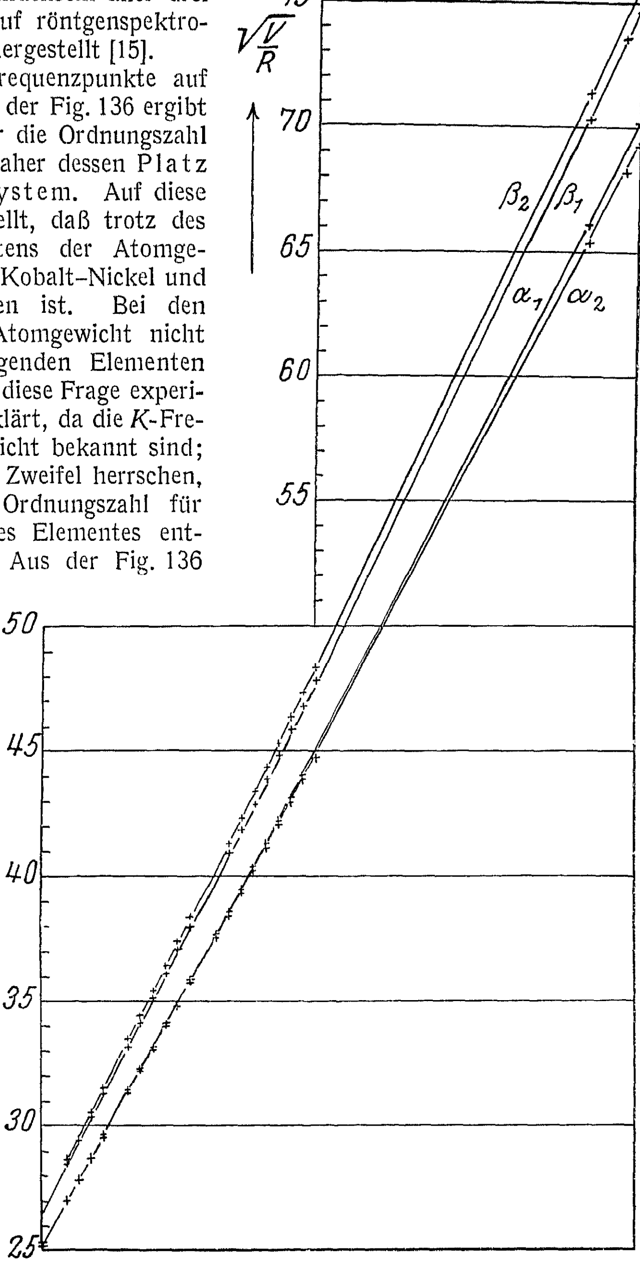


Fig. 136.
Graphische Darstellung des MOSELEYschen Gesetzes für die K-Serie der Elemente. Auf der Abszisse sind die Ordnungszahlen Z aufgetragen.

Tabelle 16.

Wellenlängen λ der K-Serien. (Bezeichnungen an erster Stelle nach SIEGBAHN, an zweiter nach SOMMERFELD.)

Ordnungszahl	Element	$\alpha_2\ \alpha'$	$\alpha_1\ \alpha$	α_3	α_4	$\beta_1\ \beta$	$\beta_2\ \gamma$	Absorptionsgrenze	Bemerkung
3	Li		286,5						Diese Werte sind nicht röntgenspektroskopisch erhalten, sondern nach der Elektronenstoßmethode gemessen worden. (3–10)
4	Be		132,8						
5	B		74,4						
6	C		49,0						
7	N		33,2						
8	O		24,4						
9	F		18,37						
10	Ne		14,8						
11	Na		11,8836	11,8024	11,7814	11,591			
12	Mg		9,86775	9,7994	9,78620	9,53450		9,5112	
13	Al		8,31940	8,26460	8,25300	7,94050		7,9470 [1]	
14	Si		7,10914	7,06382	7,05372	6,73933			
15	P		6,14171	6,10219	6,09500	5,78513		5,7580	
16	S	5,36375	5,36090	5,32837	5,32174	5,0213	5,0128	5,0123	
17	Cl	4,72185	4,71870	4,686		4,39450		4,3844	
18	Ar							3,8657	
19	K	3,73725	3,73386	3,710		3,44638		3,4345	
20	Ca	3,35512	3,35186	3,331		3,08297	3,06740	3,0633	
21	Sc	3,02863	3,02526	3,006		2,77366	2,7555	2,7517	
22	Ti	2,74648	2,74284	2,7269		2,50874	2,49367	2,4937	
23	V	2,50212	2,49834	2,4846		2,27968	2,26537	2,2653	
24	Cr	2,28858	2,28517	2,2733		2,08144	2,069	2,0675	
25	Mn		2,09777	2,0879		1,902	1,892	1,8892	
26	Fe	1,93660	1,93239	1,9233		1,75272	1,74076	1,7396	
27	Co	1,79006	1,78578	1,7774		1,64715	1,606	1,6018	
28	Ni	1,65860	1,65467	1,6476		1,49669	1,48403	1,4890	
29	Cu	1,54122	1,53736	1,5308		1,38887	1,3774	1,3785	
30	Zn	1,43598	1,43205	1,4288		1,29250	1,27915	1,280	
31	Ga	1,34161	1,33785			1,20591		1,1902	
32	Ge	1,261	1,257			1,131	1,121	1,1146	
33	As	1,17749	1,17345			1,052	1,038	1,0435	
34	Se	1,109	1,104			0,993		0,9790	
35	Br	1,040	1,035			0,929	0,914	0,9179	
36	Kr								
37	Rb	0,926	0,922			0,825	0,813	0,8143	
38	Sr	0,876	0,871			0,779	0,767	0,7696	
39	Y	0,840	0,835			0,746	0,733	0,7255	
40	Zr	0,793	0,788			0,705		0,6872	
41	Nb	0,754	0,749			0,669	0,657	0,6503	
42	Mo	0,71196	0,70759			0,63065	0,61398	0,6184	

[1]) Bei der Durchsicht der Tabelle könnte auffallen, daß bei mehreren Elementen (z. B. beim As) die K-Absorptionskante weicher ist als die $K\gamma$-Linie. Das würde den Vorstellungen über das Zustandekommen der Linien widersprechen und beruht wohl auf Ungenauigkeiten in den Messungen, die dadurch bedingt sind, daß alle Kanten mehr oder weniger unscharf sind.

45	Rh	0,61656	0,61232			0,5440	0,5342	0,5330
46	Pd	0,58850	0,58421			0,51962	0,51021	0,5075
47	Ag	0,56251	0,55816			0,49597	0,491	0,4850
48	Cd	0,53837	0,53395			0,47414	0,4647	0,4632
49	In	0,515	0,510			0,453	0,440	0,4434
50	Sn	0,49385	0,48947			0,432		0,4242
51	Sb	0,472	0,468			0,416	0,008	0,4065
52	Te		0,456			0,404		0,3896
53	J		0,437			0,388		0,3737
54	X							
55	Cs	0,402	0,398			0,352		0,3444
56	Ba	0,393	0,388			0,343		0,3307
57	La	0,376	0,372			0,329		0,3188
58	Ce	0,360	0,355			0,314		0,3065
59	Pr	0,347	0,342			0,301		0,2946
60	Nd	0,335	0,330			0,292		0,2861
61								
62	Sa							0,2636
63	Eu							0,2543
64	Gd							0,2456
65	Tb							0,2398
66	Dy							0,2308
67	Ho							0,2214
68	Er							
69	Tu							
70	Yb							
71	Lu							
72	Hf							
73	Ta							
74	W	0,21352	0,20885	0,215		0,18436	0,17940	0,1782
75	Re							
76	Os							0,1683
77	Ir	0,1958				0,1684		
78	Pt	0,19010	0,18528			0,1634	0,1582	0,1581
79	Au							0,1534
80	Hg							0,1491
81	Tl							0,1448
82	Pb							0,1410
83	Bi							0,1372
84	Po							
85								
86	Em							
87								
88	Ra							
89	Ac							
90	Th							0,1131
91	UX_2							
92	U							0,1075

Bei den schweren Elementen besteht die K-Serie aus vier scharfen Linien: aus einem Dublett $K\alpha$ und $K\alpha'$ nach SOMMERFELD bzw. $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ nach SIEGBAHN, welches man sich so entstanden denkt, daß die L-Serie zwei Energiestufen besitzt, aus welchen das Elektron unter Leistung verschiedener Fallenergien in die K-Schale eintreten kann. Die Wellenlängendifferenz dieses Dubletts ist durch das ganze periodische System hindurch ziemlich konstant und beträgt:

$$\Delta\lambda = 4{,}0\,XE\,,$$
$$1\,XE = 10^{-3}\,\text{Å} = 10^{-11}\,\text{cm}\,.$$

Die beiden anderen Linien dieser Serie $K\beta$ und $K\gamma$ nach SOMMERFELD bzw. $K\beta_1$ und $K\beta_2$ nach SIEGBAHN bilden ebenfalls ein Dublett, dessen spektraler Abstand meist größer ist als der des $K\alpha$-Dubletts. Die Fig. 137 zeigt schematisch das Aussehen der K-Serie vom Zink, wobei gleichzeitig auch die Intensitäten der

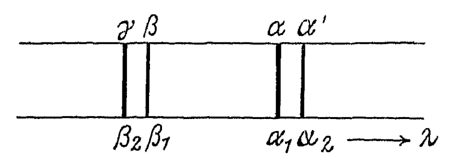


Fig. 137.
Schema einer K-Serie. Die oberen Bezeichnungen sind nach SOMMERFELD, die unteren nach SIEGBAHN.

einzelnen Linien angedeutet sind. Eine genauere Übersicht über jene gibt die folgende kleine Tabelle, in welcher die Intensitäten der $K\alpha$-Linie willkürlich gleich 100 gesetzt und die anderen Linien auf diese Intensität bezogen sind. Das Intensitätsverhältnis $K\alpha$ zu $K\alpha'$ beträgt etwa gleich $^1/_2$ und ist über das ganze periodische System hinweg ziemlich konstant. Für Wolfram findet man z. B. 0,50, während man für Eisen 0,49 gemessen hat. Die Intensität des $K\beta$-Dubletts scheint hingegen bei leichteren Elementen im Vergleich zu $K\alpha$ immer schwächer zu werden.

Intensitätsverhältnisse in der K-Serie des Wolframs.

Linie	α_3	α_2	α_1	β_1	β_2
Intensität . . .	4	50	100	35	15

Neben diesen vier Linien sind bei den schweren Elementen von verschiedenen Forschern noch zwei sehr schwache Komponenten der K-Serie gemessen worden. Beim Wolfram eine Linie, welche etwa $2\,X$ Einheiten von der α_1-Linie entfernt liegt und α_3 genannt wurde, während beim Wolfram und Rhodium die β_1-Linie bei größerer Dispersion in zwei Komponenten zerfällt, welche etwa einen Abstand von $0{,}7\,X$-Einheiten besitzen; die neue, sehr schwache Komponente dieses Dubletts wurde β_3 genannt.

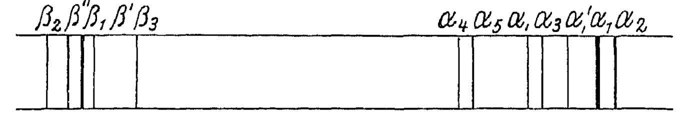


Fig. 138.
Schematische Darstellung der K-Serie eines leichten Elementes nach SIEGBAHN.

Wesentlich komplizierter als bei schweren Elementen sind die K-Serien der leichten Elemente zusammengesetzt, deren Struktur schematisch der Fig. 138 entnommen werden möge. Die zahlreichen hier auftretenden Linien weisen darauf

hin, daß z. B. im Bereich der L-Schale noch andere Energiestufen im Atom vorkommen als bisher erwähnt wurde. Da nun aber aus den Absorptionsspektren nicht mehr als drei solcher Stufen zu erschließen sind und die Parallelität der Befunde in der Absorption und Emission die stärkste Stütze der Theorie ausmacht, nimmt man an [16], daß diese Linien dadurch zustande kommen, daß ein bereits ionisiertes Atom nochmal angeregt wird. Die Fallenergien in einem solchen Atom müssen sich von den in einem normalen Atom auftretenden ein wenig unterscheiden, so daß man neue, den ursprünglichen nahe benachbarte Linien zu erwarten hat: diese Linien verhalten sich zu den normalen Röntgenlinien wie die optischen Funkenlinien zum Bogenspektrum. Die Tabellen 16, 17 und 18 enthalten sämtliche bis Ende 1925 gemessenen Linien der K-Serien [17].

Tabelle 17.

λ-Werte der K-Reihe; schwächere Emissionslinien der komplizierter gebauten K-Serien der leichteren Elemente nach SIEGBAHN und DOLEJSEK.

Element	α''	α'	α_3	α_4	β_3	β'
15 P					4406,0	
16 S					5044,7	
17 Cl	4712	4702,5	4688	4684	4406,0	
19 K	3730		3711,0	3708,8		
20 Ca	3349		3332,3	3330,0		3091,1
21 Sc	3023		3006			2799,2
22 Ti			2726,9			
23 Va			2484,6			
24 Cr			2273,3			2085,7
25 Mn			2087,9			1910,5
26 Fe			1923,3			1756,0
27 Co			1777,4			1619,7
28 Ni			1647,6			1499,0
29 Cu			1530,7			
30 Zn			1428,8			

Tabelle 18.

λ-Werte der K-Reihe; schwächere Emissionslinien der komplizierter gebauten K-Serien der leichten Elemente nach HJALMAR.

	α'	α_3	α_4	α_5	α_6	β_2	β'	β_2 (?)	β''
11 Na	11835	11802	11781						
12 Mg	9826,5	9799,4	9786,2	9730,2	9711,8	9647			
13 Al	8285,6	8264,6	8253,0	8205,8	8189,2	8025			
14 Si	7083	7063,8	7053,7	7014	7003	6793,3	6744,2		
15 P		6102,2	6095,0			5820,4			
16 S	5340,6	5329,37	5323,25	5262,6		5047	5045,0	5012,7	
17 Cl									4390,8
19 K	3718,7	3708,83						3434,6	3442,5
20 Ca								3067,4	3079,6
21 Sc								2755,5	
22 Ti							2515,1	2493,7	
23 Va							2285,3	2265,4	

Für theoretische Berechnungen sind wegen der Gleichung (12) häufig an Stelle der λ-Werte die Zahlen für $\frac{\nu}{R}$ bzw. für $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ von Vorteil; sie seien daher n den folgenden Tabellen 19 und 20 wiedergegeben.

Tabelle 19.

$\left(\frac{\nu}{R}\right)$-Werte der K-Reihe.

Emissionslinien.

	α_2	α_1	β_1	β_2
11 Na	76,68		78,62	
12 Mg	92,34		95,57	
13 Al	109,53		114,76	
14 Si	128,18		135,21	
15 P	148,37		157,49	
16 S	169,89	169,98	181,48	
17 Cl	193,01	193,14	207,36	
19 K	243,84	244,07	264,38	
20 Ca	271,61	271,88	295,51	
21 Sc	300,90	301,24	328,51	
22 Ti	331,75	332,20	363,20	365,42
23 Va	364,19	364,75	399,72	402,40
24 Cr	398,11	398,83	438,00	440,86
25 Mn		434,49	478,13	481,34
26 Fe	470,56	471,60	519,90	523,54
27 Co	509,20	510,44	563,51	567,63
28 Ni	549,42	550,75	608,72	613,48
29 Cu	591,27	592,75	655,91	661,30
30 Zn	634,63	636,34	704,93	711,31
32 Ge	726,55	728,24	808,94	819,58
33 As	773,94	776,56	863,65	
34 Se	823,60	826,59	920,45	932,28
35 Br	874,75	878,15	979,07	992,40
37 Rb	982,23	986,61	1102,2	1118,6
38 Sr	1038,5	1043,5	1166,7	1185,4
39 Y	1096,3	1101,8	1233,1	1253,8
40 Zr	1156,0	1162,2	1301,7	1324,4
41 Nb	1216,9	1223,9	1372,4	1396,8
42 Mo	1280,1	1287,8	1444,7	1471,5
44 Ru	1410,9	1420,4		
45 Rh	1478,4	1488,9	1673,0	1705,3
46 Pd	1548,2	1559,8	1754,2	1790,3
47 Ag	1619,7	1632,6	1837,7	1877,2
48 Cd	1692,7	1706,8	1922,1	1964,1
49 In	1767,8	1783,1	2008,8	2052,4
50 Sn	1845,0	1861,9	2098,5	2145,5
51 Sb	1923,7	1941,7	2189,7	2240,0
52 Te	2003,1	2023,3	2284,3	2337,2
74 W	4267,8	4363,3	4942,9	5079,5
77 Ir	4654		5411	
78 Pt	4793	4918	5577	5760

C. Die L-Serie.

Wesentlich verwickelter als die K-Serie ist die L-Serie zusammengesetzt, was verständlich wird, wenn man bedenkt, daß die Linien dieser Serie dadurch zustande kommen, daß Elektronen von weiter außen gelegenen stationären Bahnen in die L-Schale herabfallen. Nun besteht bereits die L-Schale selbst aus mehreren Energiestufen, wie die Struktur der $K\alpha$-Linie lehrt und wie es die Absorptionsspektren noch deutlicher zeigen, so daß schon mehrere Endzustände für die Linien dieser Serie möglich sind; andererseits liegen die Ausgangsbahnen der Elektronen weit vom Atomzentrum entfernt, sind also noch mehr dem ordnenden Einfluß des Kernes entrückt und weisen demgemäß eine größere Vielfältigkeit auf als die näher am Kern gelegenen Schalen: beim Weggehen vom Atomkern werden die spektralen Verhältnisse schrittweise verwickelter; die ideale Einfachheit der K-Serie steht im Gegensatz zur Kompliziertheit der optischen Spektren.

Tabelle 20.

$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte der K-Reihe.

Emissionslinien.

	α_2	α_1	β_1	
11 Na	8,757		8,867	
12 Mg	9,609		9,776	
13 Al	10,465		10,712	
14 Si	11,321		11,627	
15 P	12,176		12,549	
16 S	13,034	13,037	13,470	
17 Cl	13,893	13,897	14,400	
19 K	15,616	15,623	16,259	
20 Ca	16,481	16,488	17,191	
21 Sc	17,346	17,356	18,126	
22 Ti	18,214	18,226	19,057	
23 Va	19,084	19,097	19,993	20,06
24 Cr	19,953	19,970	20,929	21,00
25 Mn		20,844	21,866	21,94
26 Fe	21,692	21,716	22,801	22,88
27 Co	22,566	22,593	23,738	23,82
28 Ni	23,440	23,467	24,672	24,77
29 Cu	24,316	24,347	25,610	25,72
30 Zn	25,192	25,225	26,55	26,671
32 Ge	26,955	26,986	28,442	28,628
33 As	27,820	27,867	29,388	
34 Se	28,698	28,750	30,339	30,533
35 Br	29,576	29,633	31,291	31,502
37 Rb	31,340	31,410	33,200	33,446
38 Sr	32,226	32,303	34,156	34,429
39 Y	33,110	33,193	35,115	35,409
40 Zr	34,000	34,091	36,079	36,392
41 Nb	34,885	34,984	37,046	37,375
42 Mo	35,778	35,886	38,009	38,360
44 Ru	37,561	37,688		
45 Rh	38,450	38,587	40,902	41,295
46 Pd	39,347	39,494	41,883	42,311
47 Ag	40,246	40,405	42,869	43,322
48 Cd	41,142	41,314	43,841	44,318
49 In	42,045	42,227	44,819	45,304
50 Sn	42,954	43,149	45,809	46,320
51 Sb	43,852	44,065	46,794	47,328
52 Te	44,756	44,982	47,794	48,345
74 Wr	66,074	65,327	70,304	71,270
77 Ir		68,21	73,561	
78 Pt	70,13	69,23	74,68	75,89

Die allgemeine Struktur der L-Serie ist aus der Fig. 139 zu ersehen, in welcher die L-Serien der schwersten Elemente so aufgezeichnet sind, daß die intensivsten Linien an derselben Stelle stehen.

Bei den schweren Elementen besteht diese Serie im wesentlichen aus drei Liniengruppen, welche sich dadurch voneinander unterscheiden, daß sie bei verschiedenen kritischen Anregungsspannungen auftreten. Wenn man z. B. die L-Strahlung einer Platinantikathode untersucht, welche mit einer Maximalspannung von 10,2 kg Volt angeregt wird, so treten von den in der Fig. 139 enthaltenen Linien nur die mit l, α_2, α_1, β_2, β_6 und β_7 bezeichneten auf. Man wird daraus schließen, daß die Elektronensprünge, welche diese Linien hervorbringen, alle in demselben Energieniveau der L-Schale endigen, in demjenigen Niveau, aus welchem durch die angelegte Spannung von 10,2 Kilovolt Elektronen freigemacht werden können. Man nennt diese am weitesten außen gelegene Energiestufe

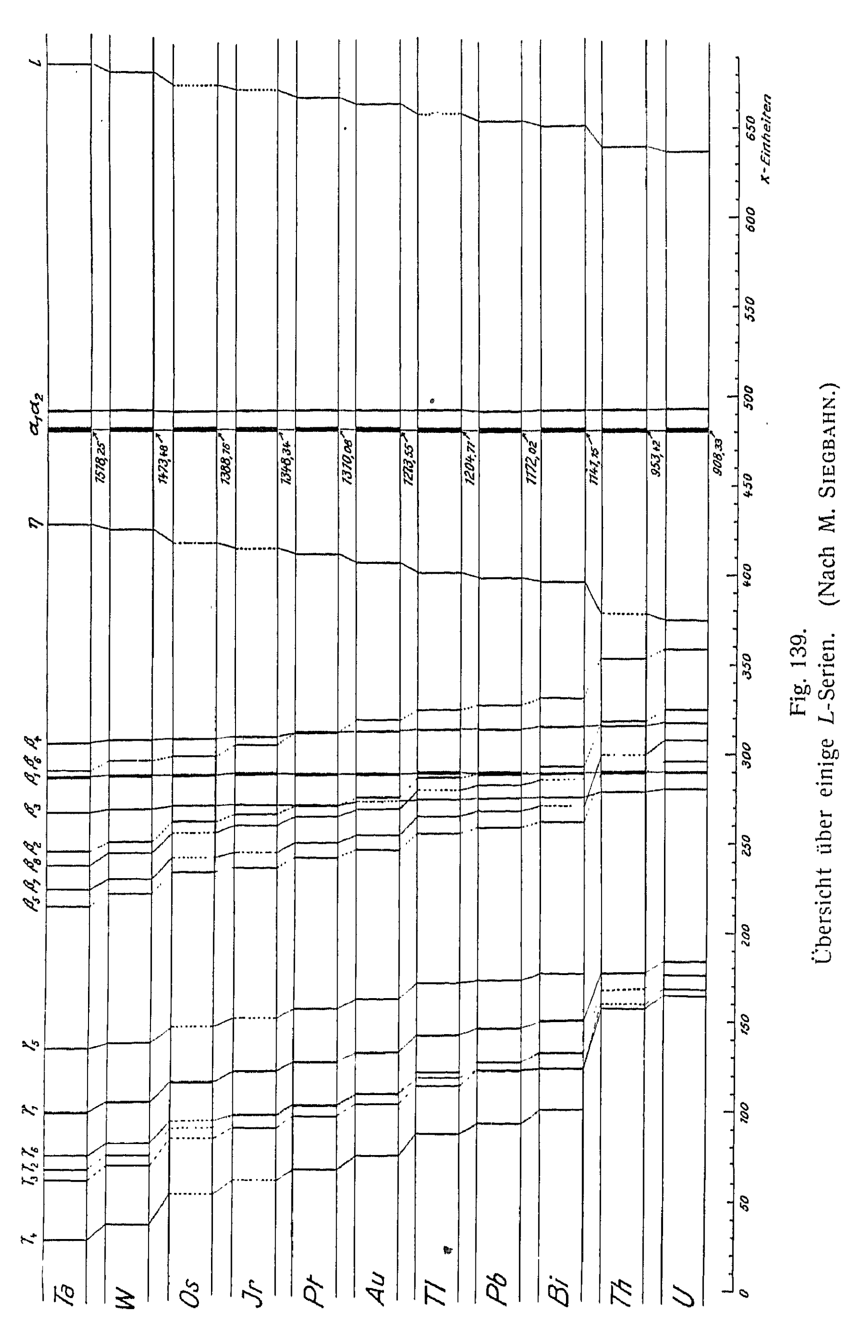


Fig. 139. Übersicht über einige L-Serien. (Nach M. SIEGBAHN.)

der L-Schale das L_{22}-Niveau.[1]) Erhöht man die Spannung auf 11,6 Kilovolt, so treten auch noch die Linien η, β_1, γ_1, γ_5 und γ_8 auf. Man macht für ihr Er-

[1]) Im Laufe der historischen Entwicklung dieses Gebietes sind von den verschiedenen Forschern verschiedene Bezeichnungen in dem Maße eingeführt worden, in welchem sie sich nach dem jeweiligen Stand der Dinge als zweckmäßig erwiesen haben. In der vorliegenden Darstellung erscheint es aber angemess[illegible] verwirrende Vielheit der historischen Bezeichnungen zu überspringen und gleich auf diejenigen überzugehen, welche heute als die rationellsten bezeichnet werden können. Was die beiden Indizes physikalisch bedeuten, kann erst im nächsten Kapitel klargemacht werden.

scheinen Elektronensprünge verantwortlich, welche in einer zweiten Energiestufe der L-Schale, dem L_{21}-Niveau, endigen. Bei weiterer Steigerung der Spannung auf 12,0 Kilovolt endlich erscheinen auch noch die Linien β_3, β_4, γ_3, γ_2, γ_5, γ_4; sie werden durch Elektronenübergänge erzeugt, welche nach Anregung der energiereichsten L_{11}-Stufe die L-Schale durch Eintreten eines Elektrons von weiter außen wieder vervollständigen.

Diese Struktur der L-Serie weist also sehr deutlich auf drei Energiestufen in der L-Schale hin, ein Befund, der durch das Absorptionsspektrum noch gestützt wird und der mit dem Vorhandensein einer α_1 und α_2-Linie in der K-Serie übereinstimmt.

Tabelle 21.

Bezeichnungen, Ursprung und Intensitäten der verschiedenen Röntgenlinien.

Bezeichnung nach		Entstehung der Linie	Intensitäten	
SOMMERFELD	SIEGBAHN			
α'	α_2	$L_{21} \rightarrow K$	50	K-Serie
α	α_1	$L_{22} \rightarrow K$	100	
β	β_1	$M_{22} \rightarrow K$	35	
γ	$\beta_2\ \gamma_1$	$N_{22} \rightarrow K$	15	
α'	α_2	$M_{32} \rightarrow L_{22}$	1	L-Serie
α	α_1	$M_{33} \rightarrow L_{22}$	10	
β	β_1	$M_{32} \rightarrow L_{21}$	8	
γ'		$M_{32} \rightarrow L_{22}$	0	
γ	β_2	$N_{33} \rightarrow L_{22}$	6	
δ	γ_1	$N_{32} \rightarrow L_{21}$	4	
ζ'		$O_{32} \rightarrow L_{22}$	} 3	
ζ	β_5	$O_{33} \rightarrow L_{22}$		
ϑ	γ_6	$O_{32} \rightarrow L_{21}$	2	
ε	l	$M_{11} \rightarrow L_{22}$	3	
η	η	$M_{11} \rightarrow L_{21}$	1	
ι	β_6	$N_{11} \rightarrow L_{22}$	1	
$\varkappa$	γ_5	$N_{11} \rightarrow L_{21}$	0	
λ	β_7	$O_{11} \rightarrow L_{22}$	0	
μ	γ_8	$O_{11} \rightarrow L_{21}$	0	
φ'	β_4	$M_{21} \rightarrow L_{11}$	2	
φ	β_3	$M_{22} \rightarrow L_{11}$	3	
χ'	γ_2	$N_{21} \rightarrow L_{11}$	1	
χ	γ_3	$N_{22} \rightarrow L_{11}$	1	
ψ'		$O_{21} \rightarrow L_{11}$	} 1	
ψ	γ_4	$O_{22} \rightarrow L_{11}$		
α'		$N_{43} \rightarrow M_{33}$	1	M-Serie
α		$N_{41} \rightarrow M_{33}$	8	
β		$N_{43} \rightarrow M_{32}$	5	
γ'		$N_{32} \rightarrow M_{22}$	} 2	
γ'		$N_{33} \rightarrow M_{22}$		
δ		$N_{32} \rightarrow M_{21}$	1	
ζ'		$O_{32} \rightarrow M_{22}$	} 1	
ζ		$O_{33} \rightarrow M_{22}$		
ϑ		$O_{32} \rightarrow M_{21}$	0	
ε		$N_{11} \rightarrow M_{22}$	1	
η		$N_{11} \rightarrow M_{21}$	1	
χ'		$N_{21} \rightarrow M_{11}$	0	
χ		$N_{22} \rightarrow M_{11}$	1	
		$N_{22} \rightarrow M_{33}$	1	
		$O_{21} \rightarrow M_{32}$	1	
		$O_{11} \rightarrow M_{22}$	0	
		$O_{22} \rightarrow M_{11}$	0	
		$P_{22} \rightarrow M_{33}$	0	
		$P_{22} \rightarrow M_{11}$	0	

In der Tabelle 21 sind die von SOMMERFELD bzw. von SIEGBAHN eingeführten Bezeichnungen der einzelnen Linien enthalten; gleichzeitig ist ihre Entstehungsart angegeben, indem zwei Niveauzeichen durch einen Pfeil miteinander verbunden sind: $N_{21} \rightarrow L_{11}$ bedeutet z. B.: die Linie denkt man sich hervorgebracht durch den Übergang eines Elektrons aus dem N_{21}-Niveau in das L_{11}-Niveau. Die letzte Spalte der Tabelle enthält schließlich die relativen Intensitäten der L-Serie, wobei die Intensitäten der stärksten ($L\alpha_1$-) Linie willkürlich gleich 10 gesetzt ist. Diese Intensitätsverhältnisse sind aber infolge der ziemlich großen Wellenlängenverschiedenheiten der einzelnen Linien und infolge ihrer verschiedenen Anregungs-

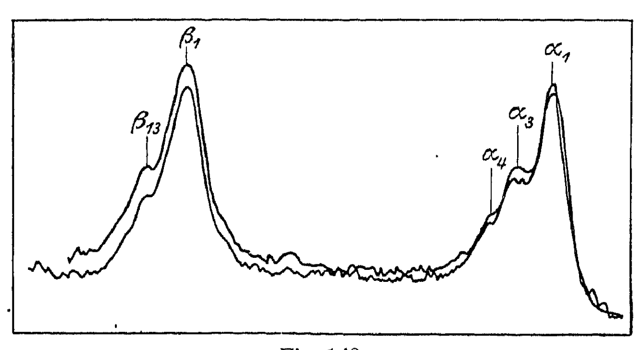


Fig. 140.
Verbreiterte L-Linien des Zirkons nach M. SIEGBAHN.

bedingungen nicht sehr genau, sie variieren natürlich stark mit der Spannung, bei welcher das Spektrum aufgenommen wurde. Gut miteinander lassen sich nur diejenigen Linien vergleichen, welche ein und derselben Untergruppe angehören und auch bei diesen muß man bedenken, daß sie unter Umständen sehr verschiedene Absorption in der Antikathode selbst erleiden.

Den größten Linienreichtum zeigt die L-Serie bei den schwersten Elementen, wo sie z. B. beim Uran aus 22 Komponenten besteht. Bei leichteren Elementen beginnen nach und nach Linien wegzufallen, da die äußeren Schalen, aus welchen die Elektronen bei ihrem Übergang in die L-Schale herkommen mußten, nicht mehr vorhanden sind. Dieses Abbrechen erfolgt genau so, wie es nach der BOHRschen Theorie des Atombaues erwartet werden muß; immer dann, wenn nach ihr eine bestimmte Schale zu existieren aufhört, verschwinden in der L-Serie diejenigen Linien, welche diese Schale als Ausgangsniveau haben. Beim letzten Element, von welchem man bis jetzt überhaupt noch eine Röntgen-L-Reihe nachweisen konnte, nämlich beim Cu, ist nur eine einzige Linie vermessen worden.

Mit abnehmender Atomnummer der emittierten Substanz werden die Linien der L-Serie zusehends breiter, wobei die Abschattung der Intensität besonders nach der kurzwelligen Seite hin erfolgt. Die Linien besitzen eine mehr oder weniger deutliche Feinstruktur, von welcher die Fig. 140 ein Bild geben möge. Sie zeigt die Photometerkurve der beiden Linien $L\alpha_1$ und $L\beta_1$ des Zirkons, welche an einem Gipskristall spektroskopiert worden sind. Man sieht in beiden Fällen, daß die Linien von kurzwelligen Trabanten begleitet sind, deren Abstand von der Hauptlinie mehrere X-Einheiten beträgt.

In den letzten Jahren wurden von MILLIKAN [18] auch die L-Serien der leichtesten Elemente aufgefunden, indem er von dem ultravioletten Spektrum kommend mit einem künstlich geritzten, besonders feinen Strichgitter das beim hochgespannten Vakuumfunken auftretende Licht spektroskopierte. Auf diese Weise konnte vom Lithium mit der Ordnungszahl 3, wo die L-Serie mit einer Serie des optischen Spektrums identisch ist, bis zum Al mit der Ordnungszahl 13

diese Serie verfolgt werden, wobei Wellenlängen bis 136 Å gemessen wurden. Das ist nurmehr etwa 10 mal so groß als die längste von SIEGBAHN gemessene Röntgenwellenlänge (13,805 beim Thorium).

Wie bei der K-Serie gilt auch hier für die Frequenz ν das Gesetz von MOSELEY, dessen graphische Darstellung die Fig. 141 enthält. Die Punkte, welche die $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte bei den einzelnen Elementen bedeuten, liegen wiederum mit guter Näherung auf geraden Linien. Es fällt jedoch bei einem Vergleich mit der Fig. 136 auf, daß die Näherung hier nicht so gut ist, wie bei den Frequenzen der K-Serie.

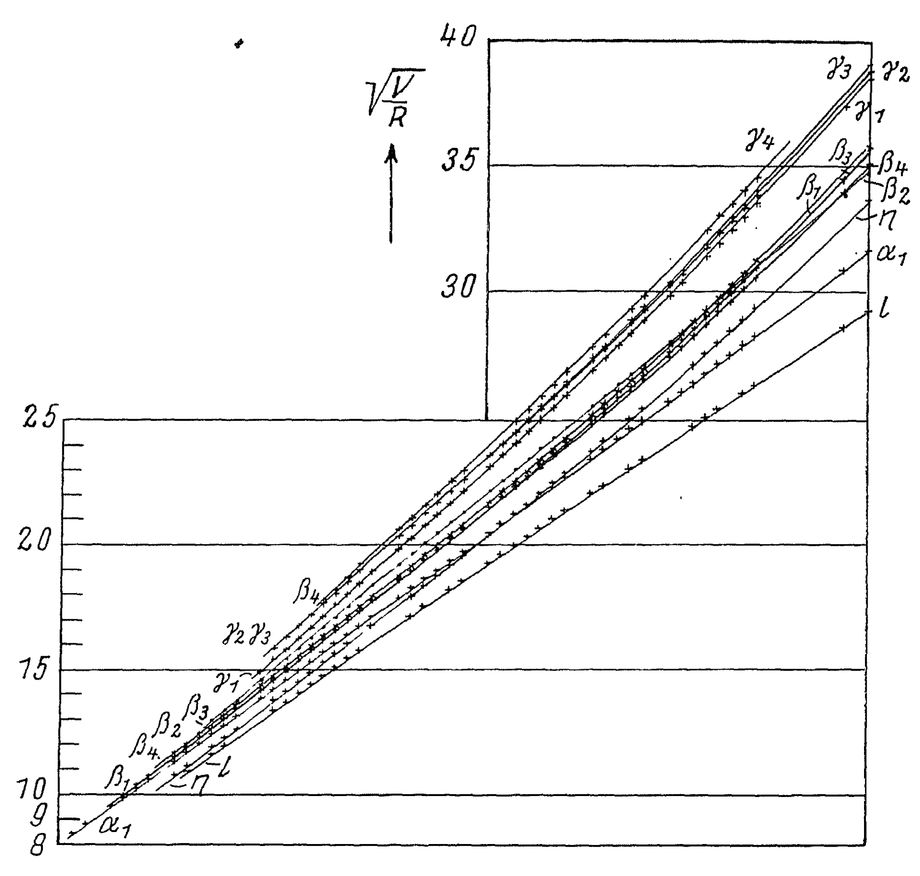


Fig. 141.

Graphische Darstellung des MOSELEYschen Gesetzes bei den L-Serien. (Nach M. SIEGBAHN.) Auf der Abszisse sind die Ordnungszahlen aufgetragen.

Die einfachen Gesetze, welche das Atominnere beherrschen, werden bei der Entfernung vom Kern allmählich verwickelter. Man sieht auch, daß sich die Geraden, welche den einzelnen Komponenten der L-Serie entsprechen, überschneiden. Das liegt daran, daß die L-Reihe aus mehreren Untergruppen mit verschiedener Anregungsspannung besteht. Die folgende Tabelle 22 enthält die Wellenlängen der bis jetzt gemessenen Röntgen-L-Linien, während die Tabelle 23 mehrere von verschiedenen Forschern ausgeführte Messungen der L-Serie des Wolframs zeigt. Aus ihr kann man sich einen Begriff von den vorkommenden Meßfehlern machen.

Tabelle 22.

λ-Reihe der L-Reihe. Emission; nach M. Siegbahn.

	92 U	90 Th	83 Bi	82 Pb	81 Tl	80 Hg	79 Au	78 Pt	77 Jr	76 Os	74 W	73 Ta	72 Hf	71 Cp	70 Ad	68 Er	67 Ho
l	1064,77	1112,41	1312,95	1346,62		1418,3	1456,54	1497,23			1675,05	1724,2		1831,8	1890,0	2015,1	2082,1
α_2	920,14	965,24	1153,3	1183,52	1216,03	1249,7	1284,89	1321,21	1359,39	1398,2	1484,52	1529,4	1576,70	1626,36	1678,9	1791,40	1852,06
α_1	908,33	953,42	1141,15	1172,02	1204,71	1238,5	1273,55	1310,08	1348,34	1388,16	1473,48	1518,25	1566,14	1615,51	1667,79	1780,40	1840,8
η	802,9		1057,—	1090,2	1125,—	1161,9	1199,5	1240,1			1417,7	1465,5		1573,8	1631,0	1754,8	1822,0
β_4	745,4	789,—	975,4	1004,69	1037,1	1068,6	1104,4	1139,8	1176,4	1215,0	1298,74	1342,2		1437,2	1488,2	1596,4	1655,3
β_6	786,6	826,2	991,6	1018,8	1048,0	1077,4	1110,6	1139,8	1171,7	1204,8	1287,1	1326,7		1414,3	1462,7	1563,6	1618,8
β_1	718,07	762,59	949,30	979,90	1012,66	1045,8	1080,93	1117,22	1154,95	1194,59	1279,17	1323,54	1370,17	1420,7	1472,5	1583,44	1643,52
β_{13}										—	—	—	—	—	—	1575,6	1635,5
β_3	708,4	752,1	935,7	966,02	997,8	1030,1		1099,50	1137,9	1177,2	1260,00	1303,3	1349,1	1398,2	1449,4	1557,9	1616,0
β_{14}											—	—	—	—	—	1512,—	1567,—
β_2	752,68	791,08	952,93	979,90	1007,86		1067,75	1099,50	1132,87	1168,38	1241,91	1281,0	1323,6	1367,2	1412,8	1510,6	1563,7
β_{11} (β_{12})											1235,4 (brace)	—		1359,— (brace)	—	1501,4 (brace)	
β_{12}												—					
β_{10}							1025,7	1057,0			1209,4	1250,6		1339,8			
β_9			893,8	922,3			1018,8	1051,9			1202,1	1242,9		1333,0		1482,3	
β_8				973,5			1060,9	1092,8	1126,7		1235,4	1273,8					
β_7	736,—			959,0	988,—	1007,8 (brace)	1046,5	1078,5			1220,8	1260,0		1345,9		1489,2	
β_5	724,13	762,59	922,3	949,52	978,3		1038,2	1070,1	1103,0	1140,—	1212,5	1250,6					
γ_5			837,8	863,9	894,2	914,4	954,2	985,5			1129,2	1170,0		1256,—	1303,0	1403,—	1459,—
γ_9																	1416,—
γ_1	612,83	651,03	810,65	837,08	865,29	893,5	924,37	955,45	988,14	1022,47	1095,53	1134,71	1177	1220,3	1264,8	1362,3	1414,2
γ_6	592,6	630,1	787,4	813,70	841,7		901,25	931,7	963,6		1072,0	1110,0					
γ_7																	
γ_8											1079,—						
γ_{10}																	
γ_2	604,4		792,9	818,2	844,7	869,5 (brace)	901,25	931,7	963,6		1065,84	1102,0		1183,2	1225,6	1318,4	1367,7
γ_3	597,0		787,4	813,70	837,9		895,68	925,6	956,6		1059,65	1096,2		1177,5	1219,8	1311,8	1361,3
γ_4			761,—	783,6	810,0	834,8	866,3	895,0			1026,47	1062,4		1141,1	1182,0	1273,2	1319,7

λ-Werte der L-Reihe. Emission.

	66 Dy	65 Tb	64 Gd	63 Eu	62 Sm	60 Nd	59 Pr	58 Ce	57 La	56 Ba	55 Cs	53 J.	52 Te	51 Sb	50 Sn	49 Jn	48 Cd
l	2154,0	2229,0	2307,1	2390,3	2477,0	2670,3	2778,1		3000,—	3128,7			3710,1	3880,3	4063,3	4259,3	44,713
α_2	1915,64	1982,31	2052,62	2127,33	2205,68	2375,63	2467,63	2565,11	2668,93	2779,02	2895,60	3150,87	3291,00	3440,75	3601,08	3772,42	3956,36
α_1	1904,60	1971,49	2041,93	2116,33	2195,01	2365,31	2457,70	2556,00	2659,68	2769,64	2886,10	3141,66	3281,99	3431,77	3592,18	3763,67	3947,82
α_3																3749,91	3933
η	1892,2				2214,—	2404,2	2507,—	2614,7	2734,7	2857,1	2983,3			3599,6	3781,8	3976,1	4187,5
β_4	1716,7	1781,4	1849,3	1922,1	1996,4	2162,2	2250,1	2344,2	2443,8	2549,8	2660,5	2906	3040,0	3184,3	3336,3	3499,0	3674,25
β_6	1677,7	1737,5	1803,1	1870,5	1942,2	2099,3	2185,9	2276,9	2373,9	2477,2	2587,5		2964,4	3107,8	3262,2	3428,0	3607,38
β_1	1706,58	1772,68	1842,46	1916,31	1993,57	2162,21	2253,90	2351,00	2453,30	2562,24	2677,84	2930,93	3069,97	3218,36	3377,92	3547,83	3730,0
β_{13}	1699,2	1765,5	1835,5	1909,2	1987,1												
β_3	1677,7	1742,5	1810,9	1882,7	1958,0	2122,2	2212,4	2305,9	2405,3	2511,0	2622,93	2867	3001,3	3145,14	3298,9	1461,9	3636,42
β_{14}	1625,1	1685,1	1748,1	1781,4	1885,1	2038,8	2122,0	2212,1									
β_2	1619,8	1679,0	1741,9	1808,2	1878,1	2031,4	2114,8	2204,1	2298,0	2399,3	2506,4	2746,08	2876,1	3016,6	3167,9	3331,2	3506,4
β_{11}										}2381,7	}2483,—			2993,4	3142,6	3304,0	3477,5
β_{12}														2985,8	3134,7	3295,9	3468,4
β_{10}		1664,—	1728,1	1796,—	1865,7	2019,3	2102,5	2191,6	2285,—					2972,5	3114,4	3265,8	
β_9				1788,—	1858,1	2011,7	2095,8	2184,0	2277,—	2371,2	2473,—			2965,8	3108,1	3259,8	
β_8																	
β_7	1595,7	1655,8	1719,6	1784,—	1852,3	2004,3	2087,4	2176,3	2270,—	2375,6	2480,—				3149,—	3317,—	
β_5																	
γ_5	1515,2	1574,2	1637,6	1705,—	1775,1	1931,3	2016,1	2105,6	2200,8	2302,3	2411,1		2783,1	2925,6	3077,4	3241,8	3418,1
γ_9		1531,4	1593,6	1659,3	1728,5	1880,4	1962,2	2051,—									
γ_1	1469,7	1526,6	1588,63	1654,3	1723,09	1873,83	1956,81	2044,33	2137,20	2236,60	2342,52	2577,48	2706,47	2845,07	2994,93	3155,29	3328,00
γ_6				1644,—		1859,—	1942,2	2029,—		2218,—					2968,5	3125,—	3302,—
γ_7				1629,—			1932,2	2019,—		2218,—							
γ_8																	
γ_{10}							1881,1	1962,3	2048,1	2140,2	2236,9						
γ_2	1420,3	1473,8	1531,0	1593,9	1655,9	1797,4	1875,0	1955,9	2041,6	2134,0	2232,2		2564,9	2688,9	2827,3	}2973,6	3131,6
γ_3	1413,9	1468,3	1525,9	1587,7	1651,7	1792,5	1869,9	1950,9	2036,5	2129,5	2227,0						
γ_4	1371,4	1423,9	1481,8		1603,3	1740,8	1815,3	1895,2	1978,7	2071,5	2169,1		2505,7	2633,6	2771,3	2919,1	

λ-Werte der L-Reihe. Emission.

	47 Ag	46 Pd	45 Rh	44 Ru	42 Mo	41 Nb	40 Zr	39 Y	38 Sr	37 Rb	35 Br	34 Se	33 As	32 Ge	30 Zn	29 Cu
l	4697,6	4939,6	5207,0			6509,—	6898,—		7821,—							
α_2	4153,82	4366,60	4595,56	4843,67	5400,—	5717,—										
α_1	4145,64	4358,50	4587,78	4835,67	5394,3	5711,3	6055,9	6443,9	6847,8	7302,7	8356,6	8970,6	9650,3	10413	12222	13309
α_3	4131,70	4344,—	4572,—	4818,—	5372,1	5688,6	6027,2	6406,5	6818,3	7272,7	8326,2	8938,6	9617,3			
η	4410,1	4650,2	4911,2		5835,—	6895,—	6593,1		7505,—	8029,0						
β_4	3861,1	4062,3	4277,8	4512,6	5035,8	5331,4	5652,7	6001,9	6385,5	6802,8						
β_6	3799,4	4007,0	4230,1	4476,4		5346,1	5693,5		6503,0	6967,5						
β_1	3926,64	4137,30	4364,00	4611,00	5165,8	5479,6	5822,8	6198,4	6609,2	7060,4	8107,6	8717,2	9394,0		11951	
β_{13}																
β_3	3824,45	4025,7	4241,3	4476,4	5000,2	5295,9	5618,2	5967,8	6349,9	6769,9						
β_{14}																
β_2	3693,83	3900,7	4122,1	4361,9	4909,2	5225,3	5573,4									
β_{11}	3663,3	3867,6	4048,8		4859,7	} 5161,—										
β_{12}	3653,7	3856,7	4072,5		4841,7											
β_{10}	3630,—															
β_9	3620,—															
β_8																
β_7																
β_5																
γ_5	3607,3	3811,6	4035,2	4276,6	4819,0		5481,0		6278,8	6738,6						
γ_9																
γ_1	3514,85	3716,36	3935,7	4172,82	4711,1	5024,1	5373,0									
γ_6																
γ_7	3479,5	3676,—	5896,8													
γ_8																
γ_{10}																
γ_2	3299,7	3480,9	3677,0	3887,9	4361,3	4639,—	4941,2		5629,4	6028,2						
γ_3																
γ_4																

Tabelle 23.

Die Wellenlängen der L-Serie des Wolframs von verschiedenen Autoren gemessen.

	Steinsalz $d = 2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm					Calcit $d = 3{,}028 \cdot 10^{-8}$ cm
Linie	Gorton	Dershem	Overn	Siegbahn	A. H. Compton	Duane et Patterson
l				1,67505		1,6756 ± 10
α_2	1,476	1,4828	1,4839	1,48452	1,4840	1,4839 ± 3
α_1	1,466	1,4722	1,4731	1,47348	1,4728	1,47306 ± 11
η		1,4163		1,4177		1,4176 ± 7
					1,3360	
β_4	1,292	1,2977	1,2984	1,29874	1,2982	1,2985 ± 4
	1,283	1,2868	1,2872	1,2871		
β_1	1,275	1,2874	1,2793	1,27917	1,2787	1,27892 ± 9
β_3	1,256	1,2586	1,2598	1,26000	1,2598	1,2601 ± 3
β_2	1,237	1,2416	1,2434	1,24191	1,2416	1,24193 ± 12
			1,2355	1,2395		
		1,2202	1,2212	1,2205	1,2183	
			1,2132	1,2118		
		1,2098	1,2097			
β_5		1,1773	1,2021	1,2031		1,2040 ± 7
		1,1292	1,1302	1,1284		
γ_1	1,094	1,0953	1,0967	1,09553	1,0961	1,09608 ± 7
			1,0794			
		1,0705	1,0724			
γ_2		1,0648	1,0659	1,06584	1,0650	1,0655 ± 4
γ_3	1,057	1,0587	1,0596	1,05965	1,0580	1,0596 ± 3
		1,0427	1,0446		1,0396	
γ_4	1,025	1,0253	1,0263	1,02647	1,0247	1,0261 ± 6

D. Die M- und N-Serie.

Der Ursprung dieser beiden Serien ist wiederum der Atomoberfläche nähergerückt und demgemäß ist ihre Struktur noch komplizierter als die der L-Serie. Ihre Hauptlinien sind schon bei den schwersten Elementen nicht mehr ganz scharf und verbreitern sich immer mehr mit abnehmender Ordnungszahl.

Die Tabelle 21 gibt einen Überblick über die Bezeichnungen, die Intensitäten und über den Ursprung der M-Linien; die Wellenlängen der bisher bekannten Linien dieser Serie findet man in Tabelle 24, 25 und 26 zusammengestellt. Bei den schweren Elementen ist sie sehr linienreich, beim Uran wurden z. B. 23 Komponenten gemessen. Die Serie besteht aus 5 Liniengruppen, welche auf das Vorhandensein von 5 Anregungsstufen in der M-Schale hinweisen. Die einzelnen Linien zeigen eine Feinstruktur, ähnlich wie dies bei der L-Serie erwähnt worden ist.

Die N-Serie ist im Röntgengebiet nur bei drei Elementen sicher nachgewiesen worden: beim Uran, Thorium und Wismut. Die hierbei gefundenen Wellenlängen enthält die Tabelle 27, während in den Tabellen 28 und 29 die Hauptlinien der Röntgenserien einiger leichter Elemente nebst ihren Anregungsspannungen zusammengestellt sind.

Tabelle 24.

λ-Werte der M-Reihe. Emissionslinien. Nach M. SIEGBAHN.

Bezeichnung bzw. Entsteh. der Linie	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	Ir 77	Os 76	W 74	Ta 73	Cp 71	Ad 70	Er 68	Ho 67	Dy 66
M_5P_1	2248															
M_5O_3	2299	2437														
M_4O_2	2439	2612														
M_5N_5	2750	2917	3672	3789	3932	4230	4407	4548	4779							
M_4N_4	2815	2999	3816	3945	4095			4768	4949							
M_5N_6	2909	3127	3884													
M_3O_1	2927	3109														
M_3O_5	3107	3276														
M_4N_7	3321	3530		4646					5802 ?							
γ'	3459 3466	3645	4497		4798				5652	6066						
M_3N_3 (γ)	3472	3657	4513	4666	4806	5131	5303	5484	5672	6085	6301	6780				
M_1P_1	3514	3753														
M_2O_4	3570	3792	4815	4994	5185											
β'	3684	3921											7852 ?			
β''	3696	3925	4875	5042	5210		5797	6011	6233	6726		7560	7870		8919	
β'''	3700															
M_2N_2 (β)	3709	3931	4894	5065	5233	5619	5820	6030	6256	6745	7001	7582	7891	8573	8943	9323
α'				5242								7787	8090			
α''	3885	4097	5078	5250	5427	5812	6026	6223	6459	6952		7803	8011			
M_1N_1 (α_1)	3901	4129	5107	5273	5443	5831	6041	6250	6481	6973	7238	7820	8125	8783	9150	
M_1N_2 (α_2)	3913	4138	5117													
M_3N_7	4326	4569	5525	5687	5879	6264		6663	6882							
M_1N_5	4929	5245	6498	6727				8012								

Tabelle 25.

$\frac{\nu}{R}$-Werte der *M*-Reihe. Emissionslinien. Nach M. Siegbahn.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	Ir 77	Os 76	W 74	Ta 73	Cp 71	Ad 70	Er 68	Ho 67	Dy 66
M_5P_1	406,5															
M_5O_3	396,5	374,0														
M_4O_2	373,5	348,9														
M_5N_5	331,4	312,4	248,2	240,5	231,8	215,4	206,8	200,4	190,7							
M_4N_4	324,1	303,8	238,8	231,0	222,5			191,1	184,1							
M_5N_6	313,3	291,4	234,6													
M_3O_1	311,2	293,1														
M_3O_5	293,3	278,2														
M_4N_7	274,3	258,1		196,1					157,1							
γ'	263,4 262,9	250,0	202,7		190,8				161,2	150,2						
M_3N_3 (γ)	262,5	249,2	201,9	195,3	189,6	177,6	171,8	166,2	160,7	149,8	144,6	134,4				
M_1P_1	259,3	242,8														
M_2O_4	255,8	240,4	189,2	182,5	175,7											
β'	247,3	232,4											116,1			
β''	246,5	232,1	186,9	180,7	174,9		157,2	151,6	146,2	135,5		120,5	115,8		102,2	
β'''	246,3															
M_2N_2 (β)	245,7	231,8	186,1	179,9	174,1	162,2	156,6	151,2	145,7	135,1	130,2	120,2	115,5	106,3	101,9	97,74
α'		222,3	179,5	173,8								117,0	112,6			
α''	234,6			173,6	167,9	156,8	151,2	146,4	141,1	131,1		116,8	112,3			
M_1N_1 (α_1)	233,6	220,9	178,4	172,8	167,4	156,3	150,8	145,8	140,6	130,7	125,9	116,5	112,2	·103,7	99,58	
M_1N_2 (α_2)	232,9	220,4	176,1													
M_3N_7	210,6	199,4	164,9	160,2	155,0	145,5		136,8	132,4							
M_1N_5	184,9	173,7	140,2	135,6				113,7								

Tabelle 26.

$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte der *M*-Reihe. Emissionslinien. Nach M. SIEGBAHN.

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	Ir 77	Os 76	W 74	Ta 73	Cp 71	Ad 70	Er 68	Ho 67	Dy 66
M_5P_1	20,16															
M_5O_3	19,91	19,36														
M_4O_2	19,33	18,68														
M_5N_5	18,20	17,67	15,75	15,51	15,22	14,68	14,38	14,15	13,81							
M_4N_4	18,00	17,43	15,45	15,20	14,92			13,82	13,57							
M_5N_6	17,70	17,07	15,32													
M_3O_1	17,64	17,12														
M_3O_5	17,11	16,68														
M_4N_7	16,56	16,07		14,00					12,53							
γ'	16,23	15,81	14,24		13,81				12,70	12,26						
	16,21															
M_3N_3 (γ)	16,20	15,79	14,21	13,97	13,77	13,33	13,11	12,89	12,68	12,24	12,03	11,59				
M_1P_1	16,10	15,58														
M_2O_4	15,98	15,50	13,75	13,51	13,26											
β'	15,73	15,24											10,77			
β''	15,70	15,24	13,66	13,44	13,22		12,54	12,32	12,09	11,64		10,98	10,76		10,11	
β'''	15,69															
M_2N_2 (β)	15,68	15,22	13,65	13,41	13,20	12,73	12,51	12,30	12,07	11,62	11,41	10,96	10,75	10,31	10,09	9,89
α'		14,92	13,40	13,18								10,82	10,61			
α''	15,31			13,17	12,96	12,52	12,30	12,10	11,88	11,45		10,81	10,60			
M_1N_1 (α_1)	15,28	14,86	13,36	13,15	12,94	12,50	12,28	12,07	11,86	11,43	11,29	10,80	10,59	10,19	9,98	
M_1N_2 (α_2)	15,26	14,84	13,34													
M_3N_7	14,50	14,12	12,84	12,66	12,45	12,06		11,69	11,51							
M_1N_5	13,60	13,18	11,84	11,64				10,66								

Tabelle 27.

λ, $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte der bisher gemessenen Linien der N-Reihe nach HJALMAR.

Element	Bezeichnung der Linie	λ in X-Einheiten	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
Uran	$P_1 \rightarrow N_7$	8691	104,8	10,24
,,	$O_3 \rightarrow N_7$	9619	94,75	9,72
,,	$O_2 \rightarrow N_6$	10385	87,72	9,36
,,	$P_3 \rightarrow N_5$	12250	74,43	8,63
,,	$O_1 \rightarrow N_5$	12874	70,78	8,41
Thorium	$P_1 \rightarrow N_7$	9397	96,97	9,82
,,	$O_3 \rightarrow N_7$	10030	90,86	9,53
,,	$O_2 \rightarrow N_6$	11046	82,49	9,08
,,	$P_3 \rightarrow N_5$	13149	69,3	8,32
,,	$O_1 \rightarrow N_5$	13805	66,01	
Wismut	$P_1 \rightarrow N_7$	13208	68,99	8,31

Tabelle 28.

Absorptionskanten der leichtesten Elemente nach der Elektronenstoßmethode gemessen. Von verschiedenen Autoren wurden zuweilen stark voneinander abweichende Werte erhalten, so daß diesen Absorptionskanten keineswegs dieselbe Sicherheit zukommt, wie den spektroskopisch gemessenen.

Element	Ordnungszahl	K-Kante		L-Kante		M-Kante	
		λ in Å	Volt	λ in Å	Volt	λ in Å	Volt
B	5	66,4 84,7 98,7	186 148 125	505 442 527	24,5 27,9 23,4		
C	6	43 45,4 52,8 57,5	290 272 234 215	358 375	34,5 32,9		
N	7	33,0	374				
O	8	23,8 25,8	518 478	248	49,8		
Ne	10			541 617 739	22,8 20,0 16,7		
Na	11			353 725	35 17		
Mg	12			268 374	46 33		
Al	13			100	123	326	37,9
Si	14			82,5	150		
P	15			75,8 98,0 112 130	163 126 110 95		
S	16			81 101	152 122		
Cl	17			62,3 70,5 78,6	198 175 157		
K	19					530 640	23,3 19,3

Tabelle 29.

Die Wellenlängen der Hauptlinien bei den 4 Serien der leichtesten Elemente.

Element	λ_K in Å	λ_L in Å	λ_M in Å	λ_N in Å
Kohlenstoff . .	42,6	375		
Sauerstoff . .	23,8	248		
Aluminium . .		100	326	
Silicium . . .		82,5		
Titan		24,5	85,3	
Eisen		16,4	54,3	247
Kupfer		12,3	41,6	116

4. Die Absorptionsspektra.

In dem Kapitel über die Absorption der Röntgenstrahlen ist schon erwähnt worden, daß der Absorptionskoeffizient eines bestimmten Elements als Funktion der Wellenlänge sich an gewissen Stellen sprunghaft ändert. Man nennt diese Stelle die Absorptionsgrenze oder Absorptionskante. In der Fig. 2 der Tafel I sind zwei solcher Absorptionskanten zu sehen. Das Diagramm wurde dadurch erhalten, daß die von einer Zink–Wolfram-Antikathode ausgehende Strahlung spektroskopiert wurde. Diese Strahlung besteht aus einem kontinuierlichen Untergrund und aus mehreren scharfen Linien, welche der Wolfram-L-Serie und der Zink-K-Serie angehören. An der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle sieht man eine ziemlich deutliche Änderung der Filmschwärzung; sie rührt daher, daß die Bromsilberschicht des Films diejenigen Wellenlängen, welche die Härte der Absorptionsgrenze des Silbers überschreiten, sehr stark absorbiert, während diejenige Strahlung, deren Wellenlänge größer ist als die der Silberkante, von dem Silberatom nicht mehr so stark absorbiert werden kann; denn es betätigen sich jetzt bei der Absorption eben die K-Elektronen des Silberatoms nicht mehr. An der Stelle $\lambda = 0{,}485$ Å ändert sich daher das Absorptionsvermögen des Films sprunghaft und mit ihm die in der photographischen Schicht steckenbleibende Energie.

Für die K-Absorptionskante des Broms gilt dieselbe Überlegung Man kann auch auf dem Bild die Bromkante, zwar nicht so scharf wie die Silberkante, aber doch immerhin recht deutlich beobachten. Die Stellen, an welchen diese Schwärzungsdikontinuitäten auftreten, sind von dem Antikathodenmaterial unabhängig und bloß durch die Natur der photographischen Schicht bestimmt.

Aus der modellmäßigen Vorstellung, mit welcher man das Zustandekommen dieser scharfen Grenzen erklärt, folgt, daß die Kante einer Serie stets kurzwelliger sein muß als sämtliche Linien dieser Serie, da ihre Frequenz einer Energie entspricht, welche notwendig ist, um das Elektron ganz aus dem Atombereich zu entfernen, während die Emissionslinien dadurch zustande kommen, daß aus einer im Innern des Atoms befindlichen stationären Bahn ein Elektron an die leere Stelle tritt. Die hierbei abgegebene Energie ist naturgemäß kleiner als die, welche zur völligen Entfernung eines Elektrons nötig ist. Wenn daher in den mitgeteilten Tabellen bei manchen Elementen dieser Zusammenhang nicht gewahrt zu sein scheint, so ist dies aller Wahrscheinlichkeit nach auf Ungenauigkeiten in der Messung der Absorptionsgrenzen zurückzuführen, welche dadurch vorkommen können, daß die Kanten nicht so scharf zu fassen sind wie Spektrallinien, und auch unter Umständen eine gewisse Feinstruktur zeigen. Die Fig. 142 zeigt schematisch den von der Theorie geforderten Zusammenhang zwischen den Linien einer K-Serie und der dazugehörigen Absorptionskante.

Die Messung der Absorptionskanten erfolgt meist so, daß man die zu untersuchende Substanz an irgendeiner Stelle in den Strahlengang einschaltet und einen kontinuierlichen Spektralbereich, welcher zu beiden Seiten der erwarteten Absorptionsstelle liegt, spektroskopiert. Man erhält auf diesem Wege ein Bild von der Art des in Fig. 142 oben gezeichneten. Die stärkere Schwärzung der Platte

ist hier im Gegensatz zur Fig. 2 Tafel I an der weicheren Seite der Kante zu sehen, da die hier liegenden Wellenlängen von dem Absorptionsschirm durchgelassen werden, während die härteren Strahlen unter Anregung der charakteristischen Strahlung vom Schirm absorbiert werden. Man hat bei der Aufstellung des Schirms natürlich darauf zu achten, daß er nicht zu nahe an die photographische Platte herankommt. Denn infolge der auftretenden Absorption ist er eine Quelle starker Fluorescenzstrahlung, die eine diffuse Schwärzung der Platte zur Folge haben würde, wenn sie in ihrer Nähe entstünde.

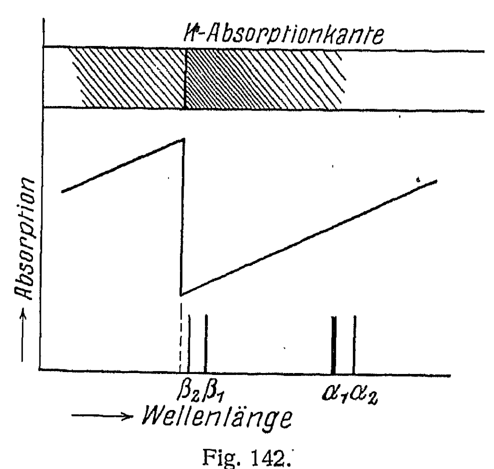


Fig. 142.
Zusammenhang zwischen Serienlinien und Absorptionskante bei der K-Serie.

Durch solche Absorptionsmessungen sind die in der Tabelle 16 an letzter Stelle aufgeführten Werte für die K-Absorptionskanten der Elemente erhalten worden; sie sind nebst den Werten von $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ in den Tabellen 30 und 31 nochmals zusammengestellt. Die Frequenzen befolgen wiederum das Gesetz von Moseley (Fig. 143) und zwar mit derselben Schärfe, wie es die Emissionslinien der K-Serie tun.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Messungen ist es, daß es bei allen Elementen nur eine K-Absorptionskante gibt, daß also die beiden K-Elektronen dieselbe Abtrennungsarbeit besitzen. Die K-Kante ist bei den schweren Elementen außerordentlich scharf, zeigt bei den leichteren Substanzen eine gewisse Struktur und ist bei einigen Elementen im Anfange des periodischen Systems sogar von der Art der chemischen Bindung abhängig. Dies wird verständlich, wenn man sich die physikalische Bedeutung der Kantenfrequenz als Abtrennungsarbeit vor Augen hält.

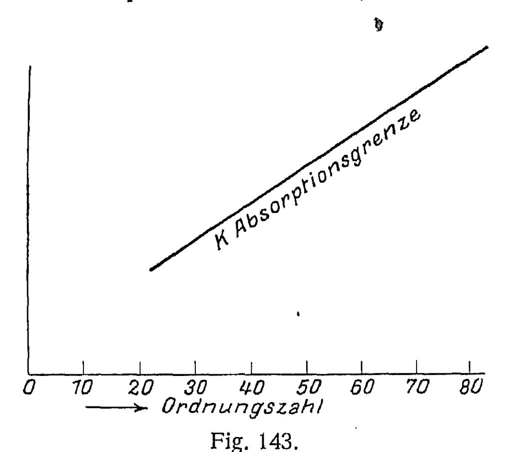


Fig. 143.
Graphische Darstellung des Moseleyschen Gesetzes für die K-Absorptionskanten.

Bei einem schweren Element ist die Arbeit, welche geleistet werden muß, um ein K-Elektron von seinem Platz durch alle übrigen Schalen hinweg zu führen und ganz aus dem Atom zu entfernen, sehr groß; sie setzt sich aus einer Reihe von Beiträgen zusammen. Zuerst ist es nötig, das Elektron gegen die volle Anziehungswirkung des Kerns von seinem Platz in der K-Schale bis in den Bereich der L-Schale zu bringen, wobei ein recht beträchtlicher Teil der Kernladung sich anziehend bestätigt und daher zu überwinden ist. Wenn das Elektron sich einmal in dem Bereich der L-Schale befindet, so wird nicht mehr die ganze Kernladung seine weitere Entfernung von dem Atomzentrum verhindern, sondern die L-Schale wird eine bestimmte Abschirmungswirkung hervorrufen, deren Größe ganz von der speziellen Elektronenkonfiguration in dieser Schale abhängt. Diese Konfiguration hat bei schweren Elementen, wo

die L-Schale tief im Innern des Atoms liegt, mit den chemischen Eigenschaften der Substanz nichts zu tun. Beim weiteren Entfernen des Elektrons gelangt es in den Bereich der M, N-Schale uud so weiter, deren jede wiederum eine weitere Abschirmung der Kernwirkung zur Folge hat. Auch diese Abschirmungswirkungen werden von den speziellen Elektronanordnungen in diesen Schalen abhängig sein. Sie sind ebenfalls bei schweren Elementen von der Art der chemischen Bindung unabhängig. Nach Durchschreitung aller Röntgenniveaus gelangt das Elektron schließlich in den Bereich der chemischen Valenzelektronen. Welche Arbeit geleistet werden muß, um es auch noch durch diesen Bereich hindurch ganz aus dem Atom herauszubringen, hängt wesentlich von der Konfiguration der Valenzelektronen und somit von der chemischen Bindung des Atoms ab. Bei einem schweren Element, etwa beim Blei, wird also der Energiebetrag der Absorptionsarbeit bedingt durch die Konfiguration von über 70 Elektronen, welche mit der chemischen Valenz nichts zu tun haben, und von zweien, deren Anordnung von der Art der chemischen Bindung des Bleiatoms abhängig ist. Da ist leicht zu sehen, daß hier die letztere gar keinen Einfluß auf die Größe der Absorptionsenergie haben kann, daß also die Lage der Absorptionsgrenze von der Art der Valenzbetätigung des Atoms nicht abhängig ist.

Anders liegt es bei leichten Elementen. Die Elektronenkonfiguration des Chlorions in der Salzsäure z. B. denkt man sich bekanntlich nach den neuen Vorstellungen über die Natur der chemischen Bindung so, daß das Wasserstoffatom ein Elektron an das Chloratom abgegeben hat, wodurch sich in diesem eine äußere Schale von 8 Elektronen ausbildet, welcher Edelgaskonfiguration zukommt, während z. B. im $NaClO_3$ das Chloratom 7 Elektronen seiner äußersten Schale abgegeben hat und daher nur mehr 10 Elektronen besitzt. Ein K-Elektron des Chlors, welches aus dem Atomverband entfernt werden soll, hat also in beiden Fällen ganz verschiedene Elektronensysteme zu passieren und es ist verständlich, daß auch die Hubenenergie, welche in beiden Fällen nötig ist, merklich verschieden sein kann.

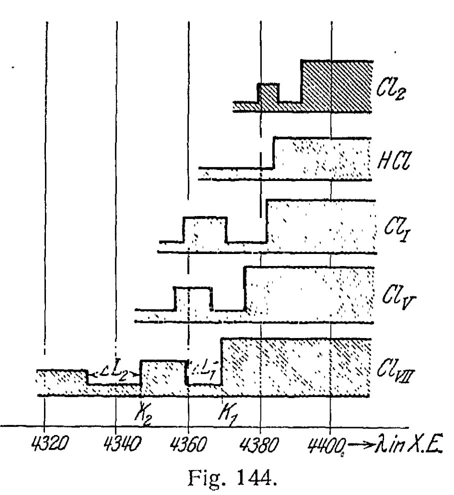


Fig. 144.
Absorptionskanten von verschiedenartigem Chlor in schematischer Darstellung nach M. SIEGBAHN.

In der Tat ist im SIEGBAHNschen Laboratorium gefunden worden [19], daß die Struktur und Lage der Absorptionskanten von Chlor, Phosphor und Schwefel von der Art der chemischen Bindung dieser Elemente abhängt. Eine genauere Untersuchung der K-Absorptionsgrenze ergab, daß die von Verbindungen dieser Elemente aufgenommenen Kanten meist eine Feinstruktur zeigen, welche in hellen und dunklen Linien besteht, die sich nach der kurzwelligen Seite an die Kante selbst anschließen. Eine schematische Darstellung der beim Chlor gefundenen Verhältnisse zeigt die Fig. 144, aus der hervorgeht, daß die Struktur der Kanten in den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Chlors verschieden ist. Andererseits zeigen, wie man aus der Tabelle 36 ersehen kann, alle Verbindungen, welche das Chlor in derselben Wertigkeitsstufe enthalten, Kanten, die innerhalb der Fehlergrenze miteinander übereinstimmen. Ähnliche Verhältnisse hat man auch beim Schwefel und Phosphor angetroffen, wovon die Tabellen 37 und 38 ein Bild geben mögen.

Tabelle 30.

Wellenlängen der K-Absorptionskanten nach verschiedenen Autoren.

Element	Atomnummer	Autoren					
		de Broglie	Wagner	Fricke	Siegbahn Jonsson	Blacke, Duane, Hunt, Fricke, Shimizu, Stenström	
Magnesium	12	—	—	9,5112	—	—	—
Aluminium	13	—	—	7,9470	—	—	—
Silicium	14	—	—	—	—	—	—
Phosphor	15	—	—	5,7580	—	—	—
Schwefel	16	—	—	5,0123	—	—	—
Chlor	17	—	—	4,3844	—	—	—
Argon	18	—	—	3,8657	—	—	—
Natrium	19	—	—	3,4345	—	—	—
Calcium	20	—	—	3,0633	—	—	—
Scandium	21	—	—	2,7517	—	—	—
Titan	22	—	—	2,4937	—	—	—
Vanadium	23	—	—	2,2653	—	—	—
Chrom	24	—	—	2,0675	—	—	—
Mangan	25	—	—	—	—	1,8892	—
Eisen	26	—	1,740	—	—	1,7396	—
Kobalt	27	—	—	—	—	1,6018	—
Nickel	28	—	1,485	—	—	1,4890	—
Kupfer	29	1,388	1,375	—	—	1,3785	—
Zink	30	—	—	—	—	1,2963	—
Gallium	31	—	—	—	—	1,1902	—
Germanium	32	—	—	—	—	1,1146	—
Arsen	33	—	—	—	—	1,0435	—
Selenium	34	1,003	—	—	—	0,9790	—
Brom	35	0,916	0,917	—	—	0,9179	—
Krypton	36	—	—	—	—	—	—
Rubidium	37	0,812	—	—	—	0,8143	—
Strontium	38	0,767	—	—	—	0,7696	—
Yttrium	39	—	—	—	—	0,7255	—
Zirkonium	40	0,684	—	—	—	0,6872	
Niobium	41	0,648	—	—	—	0,6503	
Molybdän	42	0,614	—	—	—	0,6184	
Masurium	43	—	—	—	—	—	
Ruthenium	44	—	—	—	—	0,5584	
Rhodium	45	—	—	—	—	0,5330	
Palladium	46	0,505	0,513	—	—	0,5075	
Silber	47	0,483	0,484	—	—	0,4850	
Cadmium	48	0,460	0,462	—	0,4629	0,4632	
Indium	49	—	—	—	—	0,4434	
Zinn	50	0 421	0,422	—	0,4231	0,4242	—
Antimon	51	0,401	0,405	—	—	0,4065	
Tellur	52	0,385	0,383	—	0,3877	0,3896	—
Jod	53	0,369	0,369	—	0,3715	0,3737	
Xenon	54	—	—	—	—	—	—
Caesium	55	0,340	—	—	0,3436	0,3444	
Barium	56	0,327	0,331	—	0,3306	0,3307	—
Lanthan	57	0,313	—	—	0,3186	0,3188	
Cerium	58	0,300	0,298	—	0,3064	0,3068	—
Praseodym	59	—	—	—	0,2946	—	—
Neodym	60	—	0,282	—	0,2835	0,2861	—
. . . .	61	—	—	—	—	—	—
Samarium	62	—	—	—	0,2636	—	—
Europium	63	—	—	—	0,2543	—	—
Gadolinium	64	—	—	—	0,2456	—	—
Terbium	65	—	—	—	—	0,2398	—
Dysprosium	66	—	—	—	0,2294	0,2308	—
Holmium	67	—	—	—	0,2214	—	—
Erbium	68	—	—	—	—	—	—
Thulium	69	0,208	—	—	—	—	—

Tabelle 30 (Fortsetzung).

Element	Atomnummer	Autoren					
		DE BROGLIE	WAGNER	FRICKE	SIEGBAHN JONSSON	BLACKE, DUANE, HUNT, FRICKE, SHIMIZU, STENSTRÖM	
Neo-Ytterbium . .	70	0,2015	—	—	—	—	
Lutecium	71	0,195	—	—	—	—	—
Hafnium	72	—	—	—	—	—	—
Tantal	73	—	—	—	—	—	—
Wolfram	74	—	—	—	—	0,1785	0,17806
. . . .	75	—	—	—	—	—	—
Osmium	76	—	—	—	—	0,1683	—
Iridium	77	—	—	—	—	—	—
Platin	78	0,152	—	—	0,1578	0,1582	0,1581
Gold	79	0,149	—	—	0,1524	0,1537	0,1532
Quecksilber . . .	80	0,146	—	—	0,1479	0,1493	0,1488
Thallium	81	0,142	—	—	0,1427	0,1448	0,1449
Blei	82	0,138	—	—	0,1385	0,1412	0,1409
Bismuth	83	0,133	—	—	0,1346	0,1375	0,1369
Polonium	84	—	—	—	—	—	—
. . . .	85	—	—	—	—	—	—
Emanation . . .	86	—	—	—	—	—	—
. . . .	87	—	—	—	—	—	—
Radium	88	—	—	—	—	—	—
Aktinium	89	—	—	—	—	—	—
Thorium	90	—	—	—	0,1127	0,1139	0,1124
Uranium X. . . .	91	—	—	—	—	—	—
Uranium	92	—	—	—	0,1048	0,1075	—

Tabelle 31.

$\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der K-Absorptionsgrenzen.

Element	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	Element	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	Element	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
12 Mg	95,81	9,79	35 Br	992,78	31,51	60 Nd	3213	56,68
13 Al	114,67	10,70	37 Rb	1119,1	33,45	62 Sa	3448	58,72
15 P	158,26	12,58	38 Sr	1184,1	34,41	63 Eu	3578	59,82
16 S	181,81	13,48	39 Y	1256,1	35,44	64 Gd	3700	60,83
17 Cl	207,84	14,42	40 Zr	1326,1	36,41	65 Tb	3834	61,92
18 A	235,73	15,35	41 Nb	1401,3	37,43	66 Dy	3960	62,93
19 R	265,33	16,29	42 Mo	1474,5	38,40	67 Ho	4108	64,09
20 Ca	297,48	17,25	44 Ru	1631,9	40,40	69 Tu	4370	66,11
21 Sc	331,17	18,20	45 Rh	1709,7	41,35	70 Ad	4520	67,23
22 Ti	365,43	19,11	46 Pd	1795,6	42,37	71 Cp	4670	68,34
23 Va	402,27	20,06	47 Ag	1878,9	43,35	72 Hf	4793	69,23
24 Cr	441,14	21,00	48 Cd	1967,3	44,35	73 Ta	4963	70,45
25 Mn	482,36	21,96	49 In	2055,2	45,33	74 W	5117	71,54
26 Fe	524,34	22,91	50 Sn	2148,2	46,35	76 Os	5414	73,58
27 Co	568,90	23,85	51 Sb	2241,7	47,35	78 Pt	5764	75,92
28 Ni	612,00	24,74	52 Te	2339,0	48,36	79 Au	5941	77,08
29 Cu	661,06	25,71	53 J	2438,5	49,38	80 Hg	6112	78,18
30 Zn	702,98	26,51	55 Cs	2646,0	51,44	81 Tl	6293	79,33
31 Ga	765,64	27,67	56 Ba	2755,6	52,49	82 Pb	6463	80,39
32 Ge	817,57	28,59	57 La	2860	53,48	83 Bi	6642	81,50
33 As	873,28	29,55	58 Ce	2973	54,53	90 Th	8057	89,76
34 Se	930,82	30,51	59 Pr	3093	55,61	92 U	8477	92,07

Tabelle 32.

Wellenlängen der L-Absorptionsgrenzen nach SIEGBAHN.

	L_1	L_2	L_3		L_1	L_2	L_3
47 Ag	3684,4	3504,7	3260,5	74 W	1215	1083	
51 Sb	2994,5	2831,0	2632,7	78 Pt	1074,4	932,1	892,1
52 Te	2847,0	2683,7	2502,6	78 Pt	1069	930	
53 J	2712,4	2548,3	2381,9	78 Pt	1072	934	
55 Cs	2467,8	2307,3	2160,5	79 Au	1038,3	901,1	861,3
55 Cs	2459	2299	2157	79 Au	1038	898	858
55 Cs	2466			79 Au	1036	914	
56 Ba	2357,7	2199,5	2060,2	80 Hg	1006,7	870,0	835,5
56 Ba	2384	2194	2063	80 Hg	1006		
56 Ba	2356,7	2198		81 Tl	977,6	841,5	805,5
57 La	2250	2098	1971	81 Tl	974	840	
58 Ce	2158	2007	1887	82 Pb	949,7	813,3	780,3
58 Ce	2159,7	2005		82 Pb	945	811	
59 Sr	2071	1922	1808	83 Bi	921,6	787,4	756,5
59 Pr	2072,7	1919,7		83 Bi	921	786	
60 Nd	1992	1842	1736	88 Ra	802	668	
60 Nd	1990,3	1837,6		90 Th	759,6	628,6	604,4
62 Sm	1840,9			90 Th	757	624	604
63 Eu	1773			92 U	721,4	591,8	568,5
74 W	1213,6	1072,6	1024	92 U	718	588	564

Tabelle 33.

	$\frac{\nu}{R}$ der L-Absorptionsgrenzen			$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ der L-Absorptionsgrenzen			$\Delta\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
	L_1	L_2	L_3	L_1	L_2	L_3	$L_3 - L_2$
47 Ag	247,33	260,01	279,48	15,72	16,13	16,72	0,59
52 Te	320,08	339,56	364,13	17,89	18,43	19,08	0,65
53 J	335,96	357,60	392,58	18,33	18,91	19,56	0,65
55 As	369,50	396,4	422,5	19,22	19,91	20,56	0,65
56 Ba	386,67	414,67	441,7	19,66	20,36	21,02	0,66
57 La	405,0	434,4	462,3	20,12	20,84	21,50	0,66
58 Ce	421,94	454,44	482,9	20,54	21,32	21,97	0,66
59 Pr	439,44	474,68	504,0	20,96	21,79	22,45	0,68
60 Nd	457,86	495,90	524,9	21,40	22,27	22,91	0,67
62 Gm	495,02			22,25			
63 Eu	514,07			22,67			
74 W	750,88	849,59	889,9	27,40	29,15	29,83	0,68
78 Pt	851,26	977,6	1022	29,18	31,27	32,02	0,75
79 Au	877,65	1011,3	1058	29,63	31,83	32,54	0,71
80 Hg	905,20	1047,4	1093	30,09	32,36	33,06	0,70
81 Tl	932,15	1082,9	1131	30,53	32,91	33,64	0,73
82 Pb	959,53	1120,5	1168	30,98	33,47	34,17	0,70
83 Bi	988,79	1157,5	1205	31,44	34,02	34,78	0,76
90 Th	1199,7	1449,7	1508	34,64	38,07	38,83	0,76
92 U	1263,2	1539,8	1603	35,54	39,24	40,04	0,80

Für den Chemiker folgt aus diesen höchst interessanten Beobachtungen die wichtige Tatsache, daß es möglich ist, die Wertigkeitsstufe dieser drei Elemente. in einer beliebigen Verbindung mit Hilfe der Röntgenspektroskopie zu erfahren [20]. Auf diesem Wege konnte z. B. nachgewiesen werden, daß die Formel der phosphorigen Säure, ihrer Salze und ihrer Diester vom Typ

RO╲
RO—P=O
H╱

Tabelle 34.
Die L-Absorptionskanten der schwersten Elemente.

	Atom-nummer	Photographisch spektroskopisch an NaCl $d = 2{,}814$						Ionometrisch spektroskopiert an Calcite $d = 3{,}028$		
		DE BROGLIE			WAGNER			DUANE und PATTERSON		
		L_1	L_2	L_3	L_1	L_2	L_3	L_1	L_2	L_3
Wolfram	74	1,215	1,083	—	—	—	—	1,2136 ± 1	1,0726 ± 5	1,024 ± 3
Platin	78	1,069	0,930	—	1,072	0,934	—	1,0704 ± 3	0,9321 ± 3	0,8885 ± 9
Gold	79	1,038	0,898	0,858	1,036	0,914	—	1,0383 ± 3	0,8993 ± 3	0,8606 ± 8
Quecksilber	80	1,006	—	—	—	—	—	1,0067 ± 5	0,8700 ± 3	0,8335 ± 9
Thallium	81	0,974	0,840	—	—	—	—	0,9776 ± 3	0,8415 ± 3	0,8055 ± 14
Blei	82	0,945	0,811	—	—	—	—	0,9497 ± 9	0,8133 ± 3	0,7803 ± 9
Wismut	83	0,921	0,786	0,753	—	—	—	0,9216 ± 3	0,7872 ± 3	0,7532 ± 9
Radium	88	0,802	0,668	—	—	—	—	—	—	—
Thorium	90	0,757	0,624	0,604	—	—	—	0,7596 ± 3	0,6286 ± 3	0,6044 ± 7
Uran	92	0,718	0,588	0,564	—	—	—	0,7214 ± 3	0,5918 ± 3	0,5685 ± 7

Tabelle 35.
M-Absorptionsgrenzen nach SIEGBAHN.

	Element	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	Autor	
λ	83 Bi	4762	4569	3894	—	—	COSTER	
	90 Th	3721	3552	3058	—	—	STENSTRÖM	
	90 Th	—	—	—	2571	2388	COSTER	
	92 U	3491	3326	2873	—	—	STENSTRÖM	
	92 U	—	—	—	2385	2228	COSTER	
$\frac{\nu}{R}$	83 Bi	191,36	199,44	233,9				
	90 Th	244,90	256,55	297,99	354,4	381,6		
	92 U	261,03	273,99	317,18	382,1	408,9	$M_3 - M_2$	$M_5 - M_4$
$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	83 Bi	13,84	14,13	15,30			1,17	
	90 Th	15,65	16,02	17,26	18,83	19,53	1,24	0,70
	92 U	16,16	16,55	17,81	19,54	20,22	1,26	0,68

ist, also fünfwertigen Phosphor enthält. Die Möglichkeit solcher Untersuchungen ist bis jetzt im wesentlichen auf diejenigen leichteren Elemente beschränkt, welche sehr verschiedene Valenzstufen aufweisen und deren K-Absorptionskanten der Messung gut zugänglich sind; es liegen aber Beobachtungen vor, die ein ähnliches Verhalten der L-Absorptionsgrenze wahrscheinlich erscheinen lassen, so daß die Aussicht besteht, in analoger Weise auch schwerere Elemente auf ihre Wertigkeitsstufe untersuchen zu können, was insbesondere bei den komplexsalzbildenden Metalle von großem Interesse wäre.

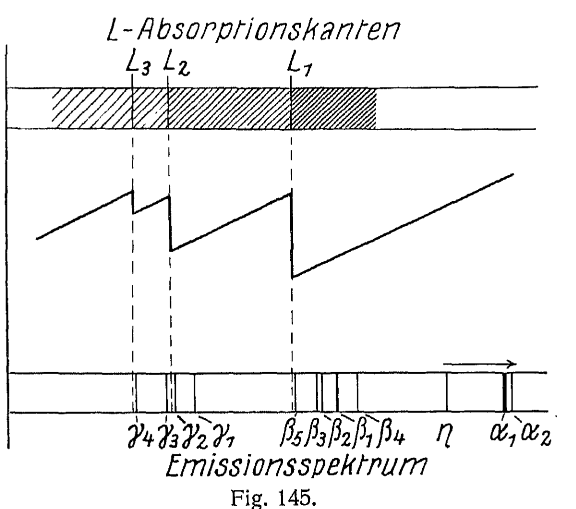


Fig. 145.
Zusammenhang zwischen L-Linien und L-Absorptionskanten.

Es sei hier daran erinnert, daß eine ähnliche Wirkung der Elektrokonfiguration eines Atoms auf den Energiebetrag, welcher bei einem Elektronen-

Tabelle 36.
K-Absorptionsgrenzen bei Cl nach SIEGBAHN.

		$K_1 : \gamma$	$K_2 : \gamma$	$L_1 : \Delta\gamma$	$L_2 : \Delta\gamma$
	Cl	4393,8	4381,6	7,5	—
	KCl	4385,3	—	—	—
1-wertige Cl-Verbindungen	H_4NCl	4382,1	4360,1	10,8	—
	LiCl	4382,9	4359,6	12,4	—
	NaCl	4383,3	4359,2	10,8	—
	KCl	4382,9	—	10,8	—
	$CaCl_2$	4382,1	—	11,3	—
	$CuCl_2$ (+ $2H_2O$)	4383,3	—	11,3	—
	$SrCl_2$ (+ $6H_2O$)	4383,3	—	11,3	—
	$CdCl_2$ (+ $2H_2O$)	4383,7	4360,9	—	—
	CsCl	4382,9	—	—	—
	$BaCl_2$ (+ $2H_2O$)	4382,9	—	10,8	—
	$ThCl_4$	4382,9	—	12,4	—
5-wertige Cl-Verbind.	$NaClO_3$	4376,5	—	9,6	—
	$Mg(ClO_3)_2$	4376,9	4358,4	10,2	—
	$KClO_3$	4376,1	4356,3	9,1	—
	$Cu(ClO_3)_2$	4377,8	—	—	—
	$Sr(ClO_3)_2$	4377,8	—	—	—
	$Ba(ClO_3)_2$	4376,1	—	—	—
7-wert.	$NaClO_4$	4369,4	4347,8	9,1	15,3
	$KClO_4$	4370,2	4347,8	10,2	16,4

sprung frei wird, in den „Röntgenfunkenlinien" sich bemerkbar macht (vgl. S. 135), bei welchen durch vorhergegangene Ionisierung des Atoms einem Elektronsprung eine andere Energie entspricht, wodurch eine Linie von anderer Wellenlänge entsteht.

Im Bereich der L-Serie ergeben die Absorptionsmessungen das Vorhandensein dreier Energiestufen, deren Zusammenhang mit den Linien dieser Serie aus der schematischen Fig. 145 hervorgeht. Die drei L-Grenzen sind wiederum nur bei den schweren Elementen scharfe Kanten, während sie bei den leichteren Atomen ebenfalls eine mehr oder weniger komplizierte Feinstruktur besitzen, die sich im Vorhandensein von scharfen Absorptionslinien in der Nähe der Kanten äußert. Die Fig. 146 möge hiervon ein Beispiel geben, sie zeigt eine Absorptionslinie des Schwefels, welche durch Absorption in einer Schicht von Gipspulver erhalten worden ist. Der Verlauf der Intensität läßt sich besonders deutlich an der Photometerkurve des Diagramms erkennen.

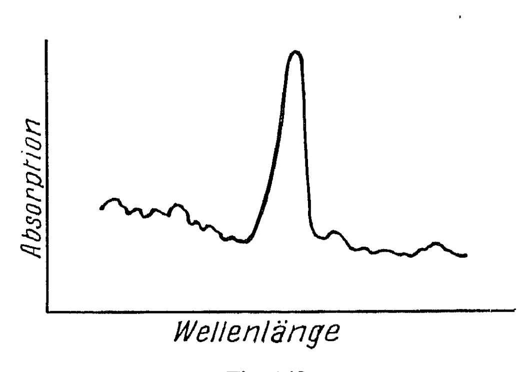


Fig. 146.
Absorptionslinie beim S nach M. SIEGBAHN.

Die M-Schale besitzt nach den Absorpitonsmessungen fünf Kanten, welche das Vorhandensein von fünf Energieniveaus sicherstellen, gerade so viel, wie man auch zur Wiedergabe der Röntgenemissionslinien braucht; die Struktur dieser Kanten ist in vielen Fällen sehr komplex.

Die Wellenlängen, $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte, für die bis heute gemessenen L- und M-Absorptionsgrenzen sind in den Tabellen 32, 33, 34 und 35 wiedergegeben.

Tabelle 37a.

Absorptionskanten bei *S*.

Anorganische Verbindungen.

		$K_1:\lambda$	$K_2:\lambda$	$K_3:\lambda$	$L_1:\Delta\lambda$	$L_2:\Delta\lambda$	$L_3:\Delta$
	S-Monokl.	5009,0	4994,6	—	8,5	8	—
	S-Rhomb.	5008,6	4993,8	—	7,7	7,7	—
2-wertige *S*-Verbindungen	H_2S	5007,1	4999,4	—	5,1	—	—
	CS_2	5011,4	—	—	—	—	—
	Na_2S	5009,6	—	—	—	—	—
	MgS	5005,6	—	—	—	—	—
	CaS	5006,6	4996	—	—	—	—
	Cr_2S_3	5011,7	4996,9	—	—	—	—
	FeS	5011,4	4988,8	—	—	—	—
	CoS	5010,9	4988,3	—	—	—	—
	CuS	5011,3	4987,2	—	—	—	—
	ZnS	5005,3	.4987,8	—	—	—	—
	MoS_2	5009,9	4988,4	—	—	—	—
	Ag_2S	5010,1	—	—	—	—	—
	CdS	5007,5	4987,7	—	—	—	—
	SnS_2	5011,3	4987,9	—	—	—	—
	Sb_2S_3	5009,9	—	—	—	—	—
	Sb_2S_5	5010,8	—	—	—	—	—
	BaS	5007,5	4987,7	—	—	—	—
	Bi_2S_3	5010,3	—	—	—	—	—
4-wertige *S*-Verb.	SO_2	5004,5	4996,4	—	4,0	—	—
	Na_2SO_3 (+7 H_2O)	4995,6	4987,7	—	4,6	4,2	—
	$CaSO_3$ (+2 H_2O)	4995,8	—	—	4,0	—	—
	$CuSO_3$	4995,6	4988,4	—	4,4	4,0	—
	$ZnSO_2$	4996,3	4987,7	—	4,0	4,2	—
	Ag_2SO_3	4995,8	—	—	—	—	—
	$CdSO_3$	4996,4	4988,4	—	4,4	4,4	—
	$BaSO_3$	4996,4	4988,8	—	4,2	4,4	—
	$SbSO_3$	4996,3	4987,8	—	4,2	4,0	—
6-wertige *S*-Verbindungen	$(H_4N)_2SO_4$	4987,9	—	—	5,4	—	—
	Li_2SO_4 (+ H_2O)	4987,8	4962	4937	5,8	1,6	10
	Na_2SO_4 (+10 H_2O)	4987,8	4972	4960	5,6	—	—
	$MgSO_4$(7 H_2O)	4987,3	—	—	4,8	—	—
	$Al_2(SO_4)_3$ (+18 H_2O)	4988,3	—	—	5,0	—	—
	K_2SO_4	4988,4	4978,3	4965,9	5,4	6,8	—
	$CaSO_4$ (+2 H_2O)	4987,7	—	—	5,2	—	—
	$Fe_2(SO_4)_2$	4987,7	—	—	5,0	—	—
	$FeSO_4$ (+7 H_2O)	4988,3	—	—	5,2	—	—
	$CoSO_4$ (+7 H_2O)	4987,9	—	—	5,6	—	—
	$NiSO_4$ (+7 H_2O)	4987,7	—	—	5,4	—	—
	$CuSO_4$ (+5 H_2O)	4988,3	—	—	5,2	—	—
	$ZnSO_4$ (+7 H_2O)	4987,8	—	—	5,0	—	—
	Rb_2SO_4	—	—	—	4,8	—	—
	$SrSO_4$	4987,3	—	—	5,6	—	—
	Ag_2SO_4	4988,3	—	—	4,8	—	—
	$3CdSO_4$ (+8 H_2O)	4988,3	—	—	5,2	—	—
	$SnSO_4$	4987,9	—	—	5,0	—	—
	Cs_2SO_4	4988,3	—	—	4,8	—	—
	$BaSO_4$	4987,9	—	—	5,0	—	—
	Hg_2SO_4	4987,7	—	—	6,0	—	—
	$Bi_2(SO_4)_3$	4987,8	—	—	5,4	—	—
	$Th(SO_4)_2$ (+9 H_2O)	4987,8	—	—	5,0	—	—
	$(NO_2)SO_4$ (+3 H_2O)	4987,8	—	—	5,6	—	—

Tabelle 37b.

Absorptionskanten bei *S*.

Organische Verbindungen.

		$K_1:\gamma$	$K_3:\gamma$	$L_1:\Delta\gamma$	$L_2:\Delta\gamma$
2-wertige Verbindungen	Phenylthioglykolsäure	5005,8	—	5,2	—
	Thiodiglykolsäure	5006,4	—	—	—
	Ammoniumrhodanid	5007,5	—	—	—
	Natriumrhodanid	5008,0	—	—	—
	Calciumrhodanid	5007,4	—	—	—
	Kupferrhodanür	5005,8	—	—	—
	Silberrhodanid	5005,0	4988,3[1]	—	4,8
	Bariumrhodanid	5007,6	—	—	—
	Quecksilberrhodanid	5007,6	4987,9[1]	—	—
	Bleirhodanid	5007,0	4988,3[1]	—	—
4-wert. Verb.	Phenylsulfoxyessigsäure	5001,6	4987,9[1]	5,6	4,4
	Dimethylthetindicarbonsäure	5002,2	4987,2[1]	4,8	—
	Diphenylsulfoxyd	5001,9	—	6,0	—
6-wert. Verb.	Phenylsulfonessigsäureäthylester . . .	4994,1	—	6,0	—
	Sulfondiessigsäure	4994,2	—	5,8	—
	Diphenylsulfon	4993,4	—	5,4	—

Tabelle 38.

Absorptionskanten verschiedener Phosphorverbindungen.

Verbindungstypus	λ in X-E.	$\Delta\lambda$[1]
$(RO)_3PO$	5750,7	—
$(RO)_2HPO$	5754,1	3,4
$(RO)H_2PO$	5757,5	6,8
$(RO)_2(RC)PO$	5755,1	4,4
$(RO)(RC)_2PO$	5759,1	8,4
$(RC)_3PO$	5760,4	9,7
$(RC)_4POR$	5763,0	12,3
$(RN)(Cl)_2PO$	5758,8	8,1
$(RN)(RO)(Cl)PO$ . . .	5755,9	5,2
$(RN)(RO)_2PO$	5751,2	0,5
$(RN)_2(RO)PO$	5754,1	3,4
$(RN)_3PO$	5756,5	5,8
$(RC)_3PS$	5763,2	12,5
$(RO)(RC)(H)PO$ . . .	5758,1	7,4
$(RO)_3P$	5759,9	9,2
$(RC)_3P$	5767,6	16,9
$(RO)Cl_2P$	5760,2	9,5
$(RC)_3P$, CuCl	5764,5	13,8
$(RO)_3P$, CuCl	5758,9	8,2

5. Das kontinuierliche Röntgenspektrum.

Die wichtigsten Eigenschaften des Bremsstrahlspektrums sind bereits in der Einleitung gelegentlich der Frage nach der Entstehung der Röntgenstrahlen kurz erwähnt worden; es ist hier der Platz, die Beschreibung dieser Eigenschaften wieder aufzunehmen und so weit fortzuführen, wie es dem heutigen Stande unserer Kenntnisse entspricht. Das kontinuierliche Röntgenspektrum hat zwei besonders auffallende Merkmale:

1. Es bricht ganz plötzlich bei einer bestimmten Wellenlänge nach der kurzwelligen Seite hin ab und

2. Es besitzt eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Frequenzen, welche mit der Natur der Antikathode nicht in so charakteristischem Zusammenhang stehen wie bei den Eigenstrahlungen.

Die erste Eigenschaft hat durch die Quantentheorie in Form der EINSTEINschen Gleichung

$$\nu = \frac{e}{h} \cdot V \tag{15}$$

eine einfache Deutung gefunden und eröffnet die Möglichkeit, durch Intensitätsmessungen an der hartwelligen Seite des Bremsspektrums die für die ganze Physik so wichtige Konstante h zu bestimmen. Wenn man nämlich das kontinuierliche Spektrum, welches in einem Röntgenrohr durch eine bestimmte konstante Spannung V [in Gl. (15) in absoluten Einheiten gemessen] erzeugt wird, spektroskopiert, so bricht es nach der kurzwelligen Seite so plötzlich ab, daß sich diese Stelle sehr genau vermessen läßt. Hierdurch sind in der Gleichung (15) die beiden Größen ν und V bekannt und es kann daher h mit derselben Genauigkeit bestimmt werden, mit welcher die Elementarladung e bekannt ist. Derartige Bestimmungen sind von verschiedenen Seiten [21] ausgeführt worden; das Ergebnis ist in der Tabelle 39 zusammengestellt.

Tabelle 39.
Bestimmung der Konstanten h aus der kurzwelligen Grenze des Röntgenbremsspektrums.

Beobachter	Spannung in KV	Antikathode	Kristall	h
DUANE u. HUNT	25—39	W	Kalkspat	6,50
WEBSTER	23—40	Rh	,,	6,55
ULREY	20—50	W	,,	6,54
MÜLLER	15—28	Cu, Ag, Pb, Pt	Steinsalz	6,57
BLAKE-DUANE	40	W	Kalkspat	6,555
WAGNER	4,5—10,5	Cu, Pt	KCl und NaCl	6,52

Das weitere Studium des Bremsspektrums knüpft an die beiden Fragen an:

1. Wie ändert sich die Gesamtintensität J des emittierten weißen Lichtes mit der Spannung, die am Rohr liegt und mit der Natur der Antikathode?

2. Wie verteilt sich die Intensität auf die einzelnen Frequenzen des Spektrums?

Die Beantwortung der ersten dieser beiden Fragen erfordert die Kenntnis der Gesamtintensität J als Funktion der angelegten Spannung V und der Ordnungszahl Z des als Antikathode verwendeten Elements

$$J = \int_0^{\nu_{max}} J_\nu \, d\nu = \mathfrak{f}(Z, V) \,. \tag{16}$$

Dieser Zusammenhang wird am besten so untersucht, daß man zunächst die erzeugende Spannung konstant hält, die Antikathode variiert und jedesmal die Gesamtintensität mißt. Das Ergebnis derartiger Versuche ist in Fig. 147 graphisch dargestellt. Man sieht, daß sich die Punkte welche die Intensität bedeuten, gegen die Ordnungszahl Z aufgetragen, recht gut auf einer geraden Linie anordnen. Man kann also sagen: Die Gesamtintensität des weißen Röntgenlichtes ist bei

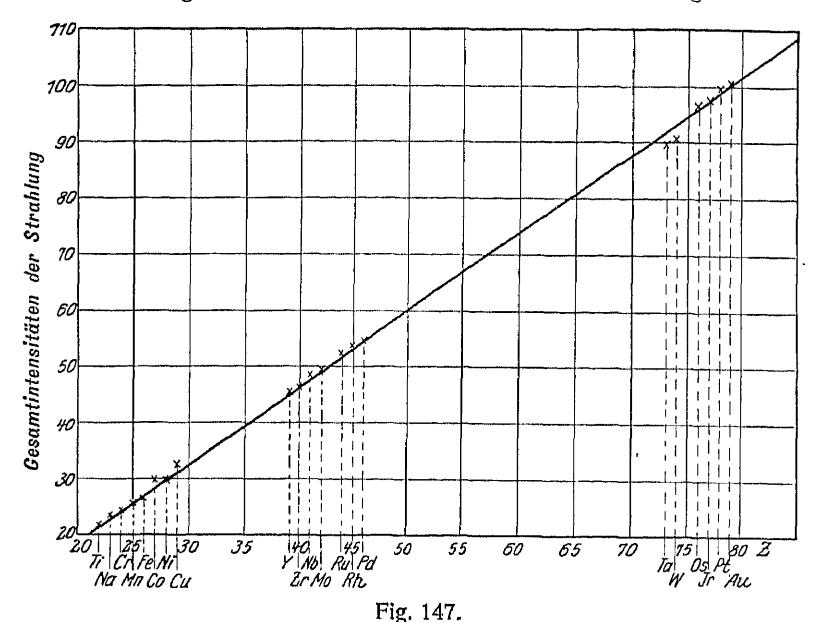


Fig. 147.
Abhängigkeit der Gesamtintensität von der Ordnungszahl Z.

konstant gehaltener Spannung proportional der Ordnungszahl des Antikathodenmaterials, und schreibt demgemäß

$$(J)_V = K \cdot Z \,. \tag{17}$$

(K = Proportionalitätsfaktor)

Die Messungen wurden von verschiedenen Seiten [22] ausgeführt, wobei die Spannungen zwischen 20 und 40 Kilovolt lagen. Einige Ergebnisse, welche von diesem Befund ziemlich stark abweichen, sind bezüglich ihres Zustandekommens noch nicht völlig klargestellt, so daß man wohl die Gleichung (17) als die beste Wiedergabe unserer heutigen Kenntnisse ansehen darf.

Der Zusammenhang

$$(J)_Z = \mathfrak{f}(V)$$

ist sehr eingehend experimentell erforscht worden [23]. Das Ergebnis war: die Gesamtintensität des weißen Lichtes wächst bei festgehaltenem Z proportional dem Quadrat der Spannung, eine Gesetzmäßigkeit, welche in Fig. 148 wiedergegeben ist. Die Gesamtintensität des Bremsspektrums wächst also rascher als die Intensität einer bestimmten charakteristischen Linie.

Eine wichtige Frage ist auch die nach der Energieausbeute bei der Erzeugung von Röntgenlicht durch Bremsung von Kathodenstrahlen. Sie ist beantwortet, wenn man das Verhältnis zwischen der Gesamtenergie der Röntgenstrahlung $E_{\text{Röntgen}}$, welche das Rohr in der Sekunde verläßt, und der Energie des Kathodenstrahls E_{Kathoden} kennt. Diese letztere ist gegeben durch das Produkt aus der verwendeten Voltzahl mal der durch das Rohr durchfließenden Milliamperezahl, während die Gesamtenergie, welche als Bremsstrahlung pro Sekunde von der Antikathode in allen Richtungen ausgestrahlt wird, durch die Beziehung

$$E_{\text{Röntgen}} = C \cdot Z \cdot V^2 \cdot i$$

gegeben ist. Man erhält also

$$\varrho = \frac{E_{\text{Röntgen}}}{E_{\text{Kathoden}}} = C \cdot Z \cdot V.$$

Z ist hierbei die Ordnungszahl des Antikathodenmaterials, V die Spannung, i die Röhrenstromstärke und C ein Zahlenfaktor, welcher so klein ist, daß ϱ stets nur einen Wert von etwa 1/1000 hat.

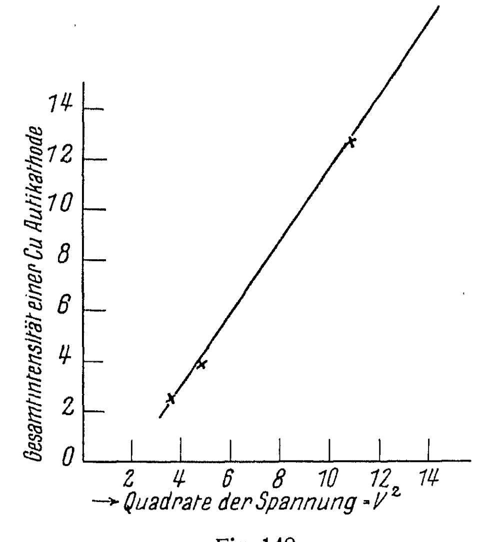


Fig. 148.
Abhängigkeit der Gesamtintensität von der Röhrenspannung V.

Die Ausbeute der Erzeugung von Röntgenstrahlen durch die Bremsung von Elektronen ist also recht ungünstig, was man auch ohne weiteres daraus ersehen kann, daß sich die Antikathode hierbei sehr stark erwärmt. Die ganze thermische Energie wird ja auf Kosten der Röntgenstrahlenerzeugung dem Kathodenstrahl entzogen und geht daher verloren. Der Grund für diesen geringen Wirkungsgrad liegt in dem kleinen „wahren" Absorptionskoeffizienten der Kathodenstrahlen: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein rasch bewegtes Elektron seine ganze Energie oder wenigstens einen sehr großen Teil derselben plötzlich verliert, ist sehr gering gegenüber derjenigen, daß es seine Energie allmählich in kleinen Portionen abgibt. Tatsächlich liefert die theoretische Betrachtung dieser Verhältnisse, welche von G. Wentzel durchgeführt wurde [25], auch der Größenordnung nach den richtigen Wirkungsgrad $1 \cdot 10^{-3}$.

Die zweite Frage geht nach der **Verteilung der Intensität über die einzelnen Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums.** Sie ist experimentell sehr viel schwieriger zu bearbeiten, da es sich hierbei darum handelt, ziemlich weit auseinander liegende Frequenzen spektroskopisch miteinander bezüglich ihrer Intensität zu vergleichen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das Reflexionsvermögen eines gegebenen Kristallgitters von der Wellenlänge nicht unabhängig zu sein braucht, so daß man nicht die beim Spektroskopieren erhaltenen Werte unmittelbar miteinander vergleichen kann. Auch muß man bedenken, daß die Empfindlichkeit der photographischen Schicht für verschiedene Wellenlängen recht verschieden ist, da der Absorptionskoeffizient und mit ihm die in der Schicht zur Wirkung gelangende Energie mit λ variiert. Ebenso ist die Empfindlichkeit einer Ionisationskammer von gegebenen Dimensionen und gegebener Gasfüllung von der Wellenlänge der ionisierenden Strahlung nicht unabhängig.

In dieser Richtung angestellte Vorversuche haben aber gezeigt, daß in einem gewissen Frequenzbereich das Reflexionsvermögen der meistens zum Spektroskopieren verwandten Kristalle Steinsalz und Kalkspat sehr angenähert konstant ist; man kann ferner annehmen, daß in genügend großen Ionisationskammern die Ionisationswirkung proportional der Intensität bleibt, wenn man das Frequenzgebiet, über welches gemessen wird, nicht allzu groß macht.

Eine weitere Fälschung der Resultate kann sich dadurch ergeben, daß, wie die Braggsche Gleichung zeigt, beim Spektroskopieren mit einem Kristallgitter an einer bestimmten Stelle des Films immer mehrere Wellenlängen zugleich zu liegen kommen; denn wenn man in einer bestimmten Stellung des Spektrometerkristalls an der reflektierenden Netzebene in erster Ordnung die Wellenlänge λ reflektiert, so wird in derselben Stellung in zweiter Ordnung die Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ und in dritter $\frac{\lambda}{3}$ usw. reflektiert: Man erhält in einer bestimmten Richtung bei festgehaltener Kristall-

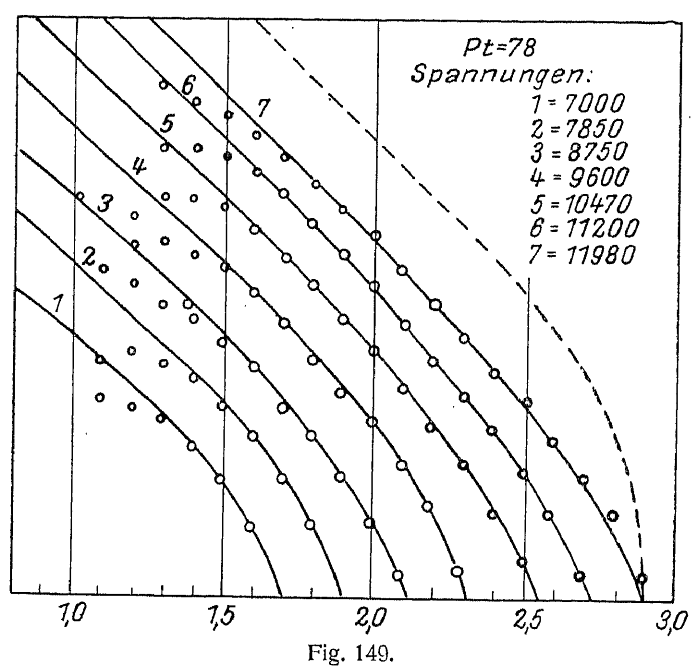


Fig. 149.
Intensität (auf der Ordinate) als Funktion der Frequenz (auf der Abszisse) bei Pt als Antikathode und verschiedenen Spannungen: $J_\nu = f(\nu)$.

stellung stets eine Grundwellenlänge und ihre „Obertöne". Wenn der zu untersuchende Spektralbereich sehr breit ist, so daß diese Obertöne noch in ihm vorkommen, so ist hierdurch Anlaß für Täuschungen gegeben. Man kann einerseits diesem Effekt Rechnung tragen und die erhaltenen Werte korrigieren, andererseits kann man sich auch bis zu einem gewissen Grade von ihm experimentell frei machen, indem man geeignete Netzebenen zum Spektroskopieren benutzt. Wenn man z. B. an einer Oktaederebene des Diamanten spektroskopiert, so braucht man nicht zu befürchten, daß die Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ störend mitwirkt, weil die Reflexion an der zweiten Ordnung der Oktaederebene infolge der speziellen Atomanordnung des Diamantgitters nicht auftritt (bezüglich der ausführlichen Begründung sei auf den III. Abschnitt verwiesen); hier kann bloß $\frac{\lambda}{3}$ durch die Reflexion in

dritter Ordnung störend wirken, was infolge der stark abnehmenden Reflexionsintensität mit steigender Ordnung wohl nicht mehr ins Gewicht fällt.

Weitere Fehlerquellen, welche bei der Messung der Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Spektrums berücksichtigt werden müssen, sind die Absorptionen, welche die Strahlen in der Antikathode selbst und auch in den verschiedenen Fenstern erfahren, die sie durchsetzen. Da diese Absorption ebenfalls von der Wellenlänge abhängt, besteht die Gefahr einer Benachteiligung der niedrigen Frequenzen. Von WAGNER und KUHLENKAMPF [24] sind unter Berücksichtigung all dieser Fehlermöglichkeiten sehr sorgfältige Messungen gemacht worden, deren Ergebnis in den folgenden Figuren dargestellt ist.

In der Fig. 149 ist das Bremsspektrum von Platin ($Z = 78$) bei verschiedenen Spannungen wiedergegeben. Die kleinen Kreise stellen die experimentell gefundenen Punkte dar, während die ausgezogenen Kurven nach einer theoretischen Formel berechnet sind, auf welche später noch näher eingegangen werden soll. Die Fig. 150 zeigt das weiße Spektrum verschiedener Elemente bei festgehaltener Erregungsspannung. Auch hier sind wieder die Kreise die experimentell festgestellten Punkte, während die ausgezogenen Kurven der theoretischen Formel entsprechen.

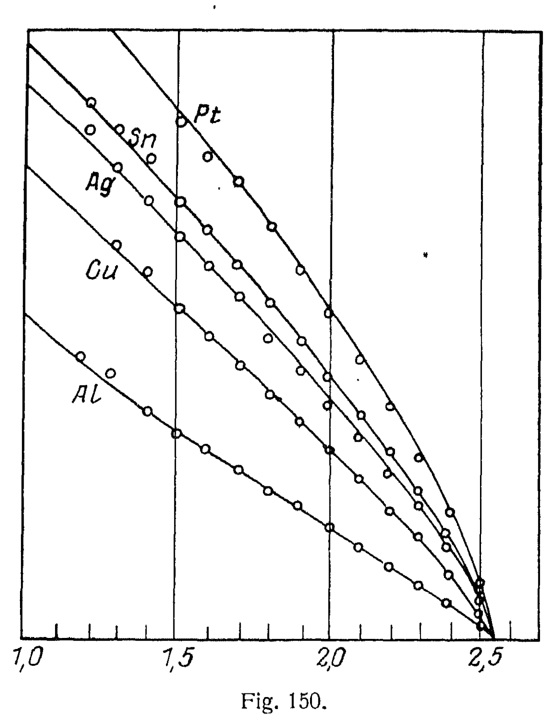


Fig. 150.

Intensität (auf der Ordinate) als Funktion der Frequenz (auf der Abszisse) bei konstanter Spannung und verschiedenen Elementen. $J_\nu = f(\nu)$.

Es ist schon in der Einleitung darauf hingewiesen worden, daß zwar die Röntgenemissionslinien bezüglich ihrer Frequenz von der Quantentheorie sehr gut beherrscht werden, daß aber bei der Deutung der Eigenschaften des kontinuierlichen Röntgenspektrums lange Zeit an der klassischen Theorie festgehalten werden mußte, welche so unmittelbar die Emission von Energie bei der Bremsung eines Elektrons zu erklären wußte. Aber die Erfassung des plötzlichen Abbrechens der Bremsstrahlung nach der kurzwelligen Seite durch die reine Quantengleichung

$$\nu = \frac{eV}{h}$$

und die höchst genaue Gültigkeit dieser Beziehung waren sehr deutliche Hinweise auf die quantenhafte Natur der bei der Emission des kontinuierlichen Spektrums sich abspielenden Vorgänge. In neuerer Zeit sind in der Tat zwei erfolgreiche Versuche gemacht worden [25], die spektrale Intensitätsverteilung im Röntgenbremsspektrum mit Hilfe der Quantentheorie durch Anwendung des Korrespondenzprinzips zu berechnen. Die Vorstellung über das Zustandekommen der Bremsstrahlung ist hierbei die: Ein Elektron kommt mit irgendeiner Geschwindigkeit v_1 und mit einer entsprechenden Energie ε_1 herangeflogen (es befindet sich, quantentheoretisch gesprochen, auf einer aperiodischen, stationären Bahn mit der Energie ε_1) und wird von dem Atom gebremst, welches es nachher

mit einer anderen Geschwindigkeit v_2 und einer anderen Energie ε_2 verläßt (es befindet sich jetzt auf einer anderen aperiodischen Quantenbahn mit der Energie ε_2). Nun wird angenommen, daß auch bei solchen Vorgängen das Elektron die ihm entzogene Energie $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ in Form einer monochromatischen Welle von der Frequenz

$$\nu = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{h} \tag{18}$$

ausstrahlt: Die BOHRsche Frequenzbedingung soll also nicht nur für periodische, sondern auch für aperiodische Anfangs- und Endzustände gelten. Hierdurch ist einem bestimmten Bremsvorgang eine bestimmte emittierte Frequenz zugeordnet. Während es aber nur wenige periodische stationäre Zustände im Innern eines Atoms gibt und daher beim Übergang von einer periodischen Bahn in eine andere stets eine scharfe spektrale Linie von ganz bestimmter Frequenz ausgestrahlt wird, erfüllen die aperiodischen stationären Bahnen eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit, so daß Elektronensprünge von jeder beliebigen Energiedifferenz vorkommen und daher auch ein Spektrum von vielen kontinuierlich verteilten Frequenzen ausgestrahlt wird.

Nimmt man das Korrespondenzprinzip hinzu, so kann man nicht nur über die bei einem bestimmten Übergang auftretende Frequenz, sondern auch noch über die Wahrscheinlichkeit dieses Überganges, also über die dieser Frequenz zukommende Intensität etwas aussagen und gelangt auf diesem Wege zu einer Formel, die angibt, mit welcher Intensität die Frequenzen sich über das ganze kontinuierliche Spektrum verteilen, also zu einer theoretischen Lösung des in Frage stehenden Problems, J_ν als Funktion von ν zu kennen. Die Formel, deren Ableitung man WENTZEL verdankt, lautet:

$$J_\nu = \text{const} \cdot Z \cdot \nu^{2/3} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}} \right)^{-2/3} (1 + Q + \cdots) \,. \tag{19}$$

Hierin bedeutet J_ν die Intensität, welche der Frequenz ν zukommt, Z ist die Ordnungszahl des Antikathodenmaterials, ν ist die betrachtete Frequenz und ν_0 ist eine Größe, welche der Grenzfrequenz des Spektrums und daher auch der Spannung V direkt proportional ist. Q ist das zweite Glied einer mit 1 beginnenden Entwicklung und hat den Wert

$$Q = 0{,}218 \cdot Z \sqrt{R} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}} \right)^{-2/3} . \tag{20}$$

In dieser Formel bedeutet R die sogenannte RYDBERGsche Konstante und hat den Wert

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} = 109678 \text{ cm}^{-1} \,.$$

Die in den beiden Figuren 149 und 150 eingezeichneten Kurven sind nach der Formel (19) unter Verwendung von (20) berechnet. Man sieht, daß sie sich dem experimentell gefundenen Wert gut anschließen und kann daher wohl sagen, daß dieser Versuch die Intensitätsverteilung im Bremsspektrum auf quantentheoretischem Wege wiederzugeben, als die heute beste theoretische Darstellung unserer Erfahrungen auf diesem Gebiet gelten muß.

Dadurch, daß das kontinuierliche Röntgenspektrum bei der Bremsung eines geradlinig sich fortpflanzenden Kathodenstrahlbündels entsteht, ist für den ganzen Vorgang eine bestimmte Richtung im Raum besonders charakteristisch. Es fragt sich nun, ob die Gesamtintensität der Bremsstrahlung nach allen Richtungen des Raumes gleich verteilt ist, oder ob sie irgendwie von der Richtung abhängt, welche die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des erregenden Kathoden-

strahls einschließt. Eine weitere Frage ist die, ob die spektrale Verteilung im Bremsspektrum von der Richtung abhängt, in welcher man beobachtet, und ob der Polarisationszustand der Bremsstrahlung irgendwie ihr Entstehen aus einem gebremsten Kathodenstrahl erkennen läßt [26].

In der Fig. 151 sei a die Richtung des Kathodenstrahls und b die Richtung, in welcher die Strahlung beobachtet wird, der Winkel ϑ heißt das Azimut. Wie hängt die Gesamtintensität $J = \int J_\nu \, d\nu$ und die Intensitätsverteilung

$$J_\nu = \mathfrak{f}(\nu)$$

von ϑ ab?

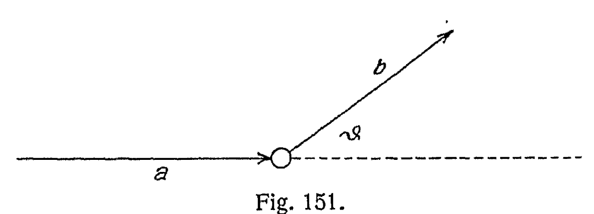


Fig. 151.
a = Kathodenstrahl, b = Röntgenstrahl.

Bei den Versuchen, die zur Klärung dieser Frage angestellt wurden, hat man zunächst zu bedenken, daß die Vorzugsrichtung der auf die Antikathode auftreffenden Kathodenstrahlen durch die starke Diffusion in dem festen Körper sehr rasch verloren geht, daß man also um so reinere Verhältnisse antreffen wird, je dünner man die Antikathode wählt. Es wurde daher die Strahlung untersucht,

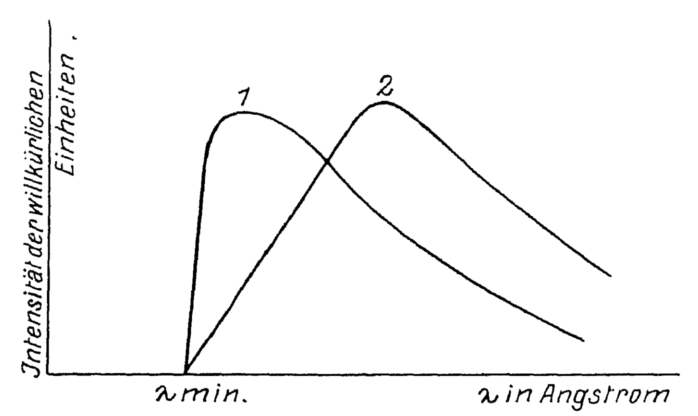


Fig. 152.
Die Kurve 1 stellt J_ν als Funktion von ν bei $\vartheta = 10^0$ dar, während die Kurve 2 $J_\nu = \mathfrak{f}(\nu)$ bei $\vartheta = 60^0$ wiedergibt.

welche von ganz dünnen Metallblechen aus Aluminium, Kupfer, Platin und Gold ausging; dabei zeigte sich, daß die Intensität in der Richtung kleinerer Azimute größer ist als die in der Richtung sehr großer Azimutwerte und daß das Verhältnis dieser Intensitäten sehr stark von der verwendeten Spannung abhängt. Die Versuche zeigten ferner, daß die Strahlung unter kleinen Azimuten wesentlich durchdringender ist als in der Richtung entgegen dem Kathodenstrahl, woraus sich sofort die wichtige Frage ergab, ob die Stelle, an welcher das Spektrum nach der kurzwelligen Seite abbricht, vom Winkel ϑ in irgendwelcher Weise abhängig ist, wodurch die Bestimmung der Konstante h aus dieser Grenzfrequenz unmöglich gemacht wäre. Eigens zu diesem Zweck angestellte Versuche haben aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr das größere Durchdringungsvermögen

der unter kleinen Azimuten abgehenden Strahlung darauf zurückzuführen ist, daß die Intensitätsverteilungskurve

$$J_\nu = \mathfrak{f}(\nu)$$

hier rascher ansteigt als bei großen Werten von ϑ. Die Fig. 152 zeigt z. B. 2 Kurven, die bei verschiedenen ϑ-Werten aufgenommen wurden. Die Kurve 1, welche die Verhältnisse bei $\vartheta \sim 10^0$ darstellt, enthält einen viel höheren Prozentsatz kurzer Wellen und erweist sich daher als durchdringender.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis war ferner die Feststellung, daß die unter $\vartheta = 90^0$ abgehende Bremsstrahlung eine teilweise Polarisation zeigt, welche besonders bei den höchsten Frequenzen ausgeprägt ist. Die Polarisationsrichtung liegt parallel dem Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ der erzeugenden Kathodenstrahlen.

Diese drei charakteristischen Eigenschaften der Bremsstrahlen: das Überwiegen der harten Frequenzen in der Richtung kleiner Azimute, das Vorhandensein größerer Intensität in dieser Richtung und die teilweise Polarisation der

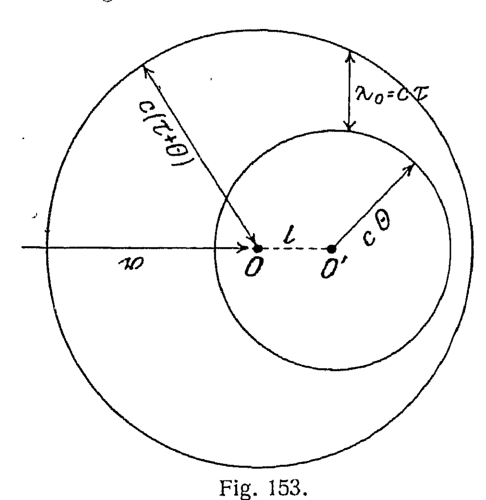


Fig. 153.
Schematische Darstellung der Energieausstrahlung bei der Bremsung eines Elektrons.

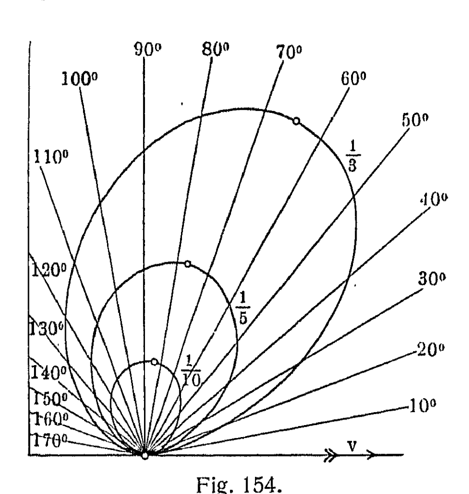


Fig. 154.
Azimutale Verteilung der Gesamtintensität
$\int J_\nu = J = \mathfrak{f}(\vartheta)$
bei verschiedenen Spannungen nach SOMMERFELD.

unter $\vartheta = 90^0$ abgehenden Strahlung in der Richtung der erzeugenden Kathodenstrahlen hat durch die klassische Elektrodynamik eine recht befriedigende Deutung gefunden.

Betrachten wir die Fig. 153! Es kommt ein Elektron in der Richtung des Pfeiles von links mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ geflogen, bei O beginnt der Bremsungsvorgang, bei O' sei er beendet. Die Dauer des Bremsungsvorganges sei τ; wenn der Bremsungsweg $OO' = l$ ist, dann gilt

$$\tau = \frac{2\,l}{\mathfrak{v}}\,.$$

Die ausgestrahlte Energie wird zur Zeit $\tau = \Theta$ zwischen zwei Kugeln eingeschlossen sein. Die eine hat ihren Mittelpunkt in O, die andere in O'. Im Innern der Kugel um O' herrscht nurmehr das elektrostatische Feld des ruhenden Elektrons, außerhalb der Kugel um O ist überhaupt noch keine Nachricht von der Bremsung des Elektrons hingedrungen; hier herrscht das elektrische Feld Null. Die gesamte Energie des Bremsimpulses ist also zwischen den beiden Kugeln verteilt. Zunächst sieht man sofort, daß in der Richtung OO' überhaupt keine Energie ausgestrahlt

werden kann, da die Bremsung in dieser Richtung stattgefunden hat und daher der Beschleunigungsvektor des Elektrons in diese Richtung fällt; parallel zu diesem wird aber keine Energie ausgestrahlt. Andererseits sieht man, daß der Abstand der beiden Kugelschalen mit dem Winkel ϑ variiert. Dieser Abstand gibt aber die Breite des Impulses an, eine Größe, die unmittelbar mit der Wellenlänge der emittierten Strahlung proportional ist; je breiter der Impuls, um so größer die Wellenlänge λ. Man kann daher direkt aus der Fig. 153 entnehmen, daß die Frequenzen mit wachsendem ϑ abnehmen müssen, da der Zwischenraum zwischen beiden Kugeln mit wachsendem ϑ sich vergrößert.

Für die Gesamtintensität, die in einer bestimmten Richtung ϑ ausgestrahlt wird, erhält man durch eine Rechnung, welche in der Note [27] wiedergegeben ist, den Ausdruck

$$\mathfrak{S} = \frac{e^2 \mathfrak{v}^2}{4\pi c^3 r^2} \sin^2 \vartheta .$$

Das Ergebnis dieser Rechnung ist durch Fig. 154 veranschaulicht; die Kurve $^1/_{10}$ stellt die gesamte Ausstrahlung $\mathfrak{S}$ als Funktion von ϑ dar, für eine Kathodenstrahlgeschwindigkeit von $\mathfrak{v} = \frac{c}{10}$, was einer Spannung von etwa 2500 Volt entspricht. Sie hat ein Maximum bei $\vartheta = 90^0$ und einen symmetrischen Abfall beiderseitig dieses Winkels. Diese Kurve ist mit der in Fig. 123 gezeichneten identisch und zeigt, daß die Intensitätsverteilung um ein in der Kathodenstrahlrichtung gebremstes Elektron sich so verhält wie die um einen mit linear polarisierter Strahlung beleuchteten Streustrahler. Wünscht man die gesamte räumliche Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung zu kennen, so hat man diese Kurve noch um den Kathodenstrahl als Achse rotieren zu lassen. Die von ihr angegebene räumliche Intensitätsverteilung gilt natürlich nur dann, wenn die Vorzugsrichtung der eindringenden Kathodenstrahlen durch Diffusion nicht verwischt wird. Die mit $^1/_5$ bezeichnete Kurve gilt für Kathodenstrahlen von einer Geschwindigkeit von $\mathfrak{v} = \frac{c}{5}$, was einer Spannung von etwa 10500 Volt entspricht. Das Maximum der ausgestrahlten Intensität ist hier bereits etwas nach der Seite der kleineren ϑ verschoben. Es wird z. B. unter 70^0 wesentlich mehr ausgestrahlt als unter 110^0; der Intensitätsabfall vom Maximum ist also nicht symmetrisch. Die Kurve $^1/_3$ endlich, welche die Verhältnisse für sehr rasche Kathodenstrahlen $\left(\mathfrak{v} = \frac{c}{3}\right)$ darstellt, läßt erkennen, daß dieses Voreilen des Intensitätsmaximums von der Spannung an der Röhre sehr stark abhängt, so wie die experimentellen Ergebnisse es fordern.

Das Bild, das sich die klassische Theorie von den Vorgängen bei der Emission der Bremsstrahlung macht, läßt den linearen Polarisationszustand der unter 90^0 abgehenden Strahlung unmittelbar verständlich werden; die Formel, die diese Theorie für die räumliche Verteilung der Intensität liefert, gibt sowohl das Vorhandensein größerer Intensität als auch das Überwiegen der höheren Frequenzen unter kleinen Azimuten richtig wieder. Andererseits liefert für die hartwellige Grenze des Spektrums und für die spektrale Intensitätsverteilung die Quantentheorie Formeln, deren Brauchbarkeit ganz außer Zweifel steht: Der Dualismus unserer Vorstellung über das Zustandekommen der Strahlung tritt also an diesem Punkte besonders deutlich hervor.

6. Kurzer Überblick über die Systematik der Röntgenspektren.

Aus dem gesamten, im vorliegenden Kapitel mitgeteilten Zahlenmaterial, das in den ersten zehn Jahren der Röntgenspektroskopie gesammelt worden ist, läßt sich als wichtigstes empirisches Ergebnis extrahieren:

Jedes Atom besitzt eine Reihe diskreter Energiezustände, deren Größe unmittelbar durch die dem Atom zukommenden Absorptionskantenfrequenzen gemessen werden kann. Die mit h multiplizierten Wellenzahlen der Spektrallinien ergeben sich alle als Differenzen der stationären Atomenergiestufen [28].

Das, was man aus allen spektroskopischen Beobachtungen als Endresultat herauspräparieren kann, sind also die Energiewerte der verschiedenen möglichen Atomzustände; die Absorptionsspektren liefern sie unmittelbar, die Emissionsspektren geben Differenzkombinationen dieser Energiewerte. Die bis jetzt bekannten Röntgenenergiestufen der Atome sind in der Tabelle 40 zusammengestellt. Schon im vorigen Abschnitt sind die Gründe angeführt worden, weswegen man nur ein K-Niveau, 3 L-Niveaus, 5 M-Niveaus und 7 N-Niveaus usw. zu unterscheiden hat. Die Zahlen der Tabelle 40 stellen die Energiewerte der betreffenden Atomzustände dar, wenn die Energie des normalen, nichtionisierten Atoms gleich Null gesetzt wird. Ein normales Uranatom besitzt z. B. die Energie E_0. Löst man aus der K-Schale ein Elektron ab und entfernt es völlig aus dem Atombereich, so ist nunmehr die potentielle Energie des Systems „Atomrumpf plus unendlich fernes Elektron" gegeben durch

$$E = E_0 + K_{\text{abs.}}\,.$$

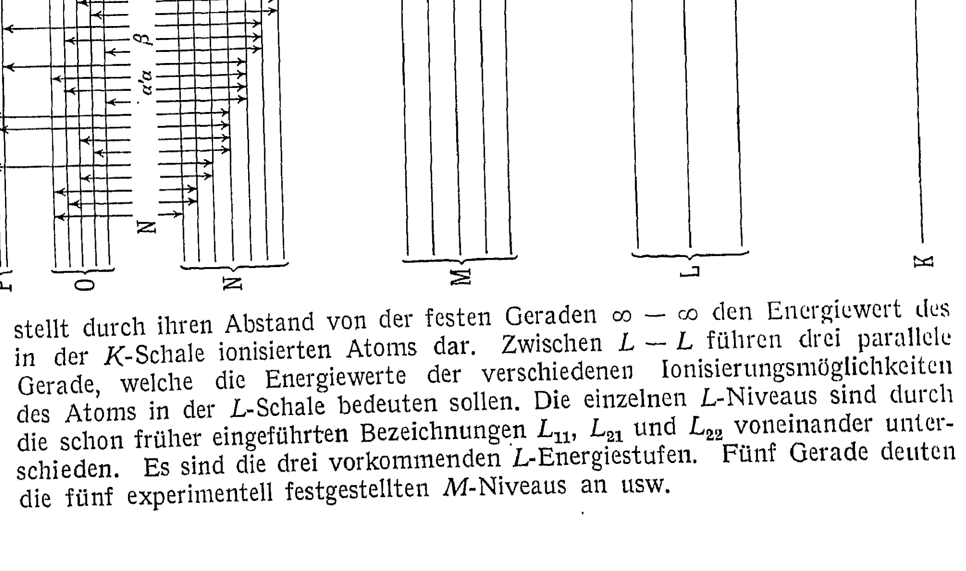
$K_{\text{abs.}}$ = Arbeit, welche bei der Entfernung eines K-Elektrons geleistet werden muß. Beziehen wir alle Energien auf den Normalzustand des Atoms als Nullzustand, so ist die potentielle Energie des ionisierten Atoms (und des unendlichfernen Elektrons)

$$E = K_{\text{abs.}}\,.$$

Die in der Tabelle 40 angegebenen Zahlen sind Wellenzahlen; sie sind in Einheiten der sogenannten RYDBERG-Frequenz gemessen. Will man sie auf erg umrechnen, so hat man sie mit $h \cdot c$ zu multiplizieren. Qualitativ liefert die Tabelle folgendes Bild: Die größte potentielle Energie besitzt das Uranatom, wenn aus ihm ein K-Elektron entfernt worden ist. Je niedriger die Ordnungszahlen des Elementes, um so kleiner die K-Ablösungsarbeit, bei konstant bleibender Ordnungszahl werden die Energiewerte der Atome um so kleiner, je weiter außen befindliche Elektronen fehlen.

Nach den BOHRschen Vorstellungen über das Zustandekommen von Spektrallinien müssen sich bloß aus den Energiewerten der Tabelle 40 durch Differenzbildung die Frequenzen sämtlicher Röntgenemissionslinien bestimmen lassen. Es ist ein großer Erfolg dieser Anschauung, daß dies in der Tat bis auf wenige Ausnahmen, für welche man aber ungezwungene Erklärungen geben kann, möglich ist. Die Fig. 155 zeigt in schematischer Weise, wie diese Energiedifferenzen zur Emission der einzelnen Linien führen.

Zu dieser Figur ist folgendes zu sagen. Sie ist für irgendein schweres Element gezeichnet, welches noch eine vollständige P-Schale hat. Die Linie $K - K$



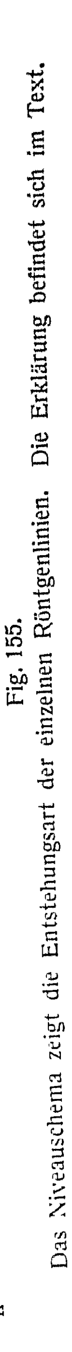


Fig. 155.
Das Niveauschema zeigt die Entstehungsart der einzelnen Röntgenlinien. Die Erklärung befindet sich im Text.

stellt durch ihren Abstand von der festen Geraden $\infty - \infty$ den Energiewert des in der K-Schale ionisierten Atoms dar. Zwischen $L - L$ führen drei parallele Gerade, welche die Energiewerte der verschiedenen Ionisierungsmöglichkeiten des Atoms in der L-Schale bedeuten sollen. Die einzelnen L-Niveaus sind durch die schon früher eingeführten Bezeichnungen L_{11}, L_{21} und L_{22} voneinander unterschieden. Es sind die drei vorkommenden L-Energiestufen. Fünf Gerade deuten die fünf experimentell festgestellten M-Niveaus an usw.

Tal

Terme der Röntgenspektren in Einheiten der Ryc

	K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M
12 Mg	95,8		3,5						
13 Al	114,7		5,2			0			
15 P	158,3		9,9			0,8			
16 S	181,8		11,8			0,3			
17 Cl	207,8		14,8	14,7		0,4			
19 K	265,3		21,4	21,2		0,9			
20 Ca	297,5		25,9	25,6		2,0			
21 Sc	331,2		30,3	30,0		2,7			
22 Ti	365,4		32,6	32,2		2,2			
23 V	402,3		38,2	37,6		2,6			
24 Cr	441,1		43,0	42,3		3,5			
25 Mn	482,4		48,7	47,9		4,2			
26 Fe	523,8		53,2	52,2		4,0			
27 Co	568,9		59,7	58,5		5,3			
28 Ni	612,0		62,6	61,3		3,3			
29 Cu	661,1		71,3	69,8		5,2		0	
40 Zr	1325,8		169,3	163,5	31,4			13,0	
41 Nb	1401,3		181,4	174,4	35,1			15,0	1
42 Mo	1473,1	211,9	193,9	186,2	37,6	30,5	29,7	17,4	1
45 Rh	1709,1	253,4	231,4	220,9	45,8	39,7	38,5	22,5	2
47 Ag	1878,9	279,4	260,0	247,3	53,3	43,5	41,2	27,9	2
51 Sb	2241,7	346,1	321,9	304,3	69,3	59,9	56,4	39,5	3
52 Te	2345,0	364,1	339,6	320,1	74,5	64,4	60,5	43,2	4
53 J	2448,3	382,6	357,6	336,0		69,0	64,8	46,8	4
55 Cs	2649,1	421,8	395,0	369,5	89,6	79,3	74,4	54,8	5
56 Ba	2756,4	442,3	414,7	386,7	95,4	84,9	79,4	58,8	5
57 La	2857,5	462,8	434,3	404,3	100,6	90,0	84,0	62,9	6
58 Ce	2969,3	483,3	454,2	421,9	105,9	94,5	88,1	66,7	6
59 Pr	3093		474,4	439,4	111,4			70,2	6
60 Nd	3214		495,8	457,9	116,6			74,4	7
62 Sm	3457		539,0	495,0	127,1			81,9	7
63 Eu	3584		561,3	514,1	132,8			85,7	8
64 Gd	3710		584,7	534,1	139,0			90,2	8
66 Dy	3972	667,7	632,5	574,2	151,1	136,8	124,5	98,5	9
68 Er		719,8	682,6	615,8	163,6	149,0	134,9	107,2	10
69 Tu		747,2	708,6	637,3	170,3	154,9	140,6	111,7	10
70 Yb		774,5	735,3	659,2	177,0	162,2	145,8	116,4	11
71 Cp		802,0	762,9	681,2	183,7	168,0	150,3	120,9	11
72 Hf		830,7	791,6	704,8	192,1	174,8	155,5	126,9	12
74 W	5113,8	890,3	850,1	751,6	207,6	188,9	167,4	137,8	13
78 Pt	5764,0	1022,8	978,7	852,0	243,4	223,3	194,0	162,3	15
79 Au	5940,4	1059,2	1012,5	878,5	252,9	234,1	201,8	169,3	16
81 Tl	6289,0	1132,4	1084,2	933,2	273,9	253,8	219,2	184,8	17
82 Pb	6463,0	1169,3	1121,9	960,5	283,8	262,2	226,0	190,5	18
83 Bi	6646,7	1207,9	1159,4	990,0	295,9	273,6	234,0	199,4	19
90 Th	8073,5	1509,7	1451,5	1200,6	381,6	354,4	298,0	256,6	24
92 U	8477,0	1603,5	1543,1	1264,3	408,9	382,1	317,2	274,0	26

40.

frequenz ($R = 109678$ cm^{-1}) nach SOMMERFELD.

N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	N_{44}	O_{11}	O_{21}	O_{22}	O_{32}	P_{11}	P_{21}	P_{22}
3,5													
4,0													
4,7	3,0		0,5										
5,3	5,0		(– 0,3)										
7,5	3,3		0,6										
11,1	7,2		2,3	2,2			0	0,1					
12,7	8,8		3,4	3,3				0,4					
			4,4	4,2									
17,3	13,6	12,6	6,1	5,9			2,1	1,7					
18,8	15,3	14,4	7,1	6,9			2,1	2,4					
20,5	16,5	15,4	8,0	7,8			2,9	2,3					
21,7	17,4	16,2	8,7	8,5			3,2	2,4					
22,5			8,8	8,6			2,9						
23,9			9,6	9,4			3,3						
25,8			10,1	9,8			3,1						
26,9			10,4	10,1			3,3						
28,7			11,2	11,0			3,9						
31,0	26,1	23,2	12,4	11,6	0,8		3,1	3,2					
33,0	28,6	25,1	13,7	12,6	0,9	0,3	3,9	4,0					
34,4	30,4	27,0	14,2	13,2				4,2					
36,2	31,0	27,5	15,2	14,2	0,9	0,6		3,6					
36,9	31,9	28,2	15,6	14,7	0,7	0,7	4,2	3,4					
40,2	32,2	28,2	17,0	16,3	1,8	1,7	5,7	3,0					
43,6	35,6	30,6	18,7	17,8	1,9	1,7	5,2	2,9		(0)			
52,5	44,7	38,3	24,5	23,2	4,9	4,9	7,1	4,6		0,4			
58,0	48,1	41,8	26,4	25,0	6,2	5,8	7,8	7,3		0,8			
63,7	53,6	44,9	30,6	29,0	8,7	8,3	10,6	7,1		1,7			
66,0	55,4	49,3	32,2	30,5	9,7	9,2	10,3	7,1		0,8			
71,0	58,7	50,3	35,7	33,7	12,5	12,0		9,4		2,0			0,1
98,6	90,1	71,2	50,9	48,8	24,8	24,0	19,8	16,2	7,5	5,8	4,9	1,9	1,6
106,6	95,1	76,5	56,8	54,7	28,3	27,4	23,9	18,2	11,9	7,4	6,0	2,1	1,8

Die Abstände der verschiedenen horizontalen Strecken von der Strecke $\infty - \infty$ sind unmittelbar proportional den experimentell gefundenen Wellenzahlen der Absorptionsgrenzen, multipliziert mit h; sie sind das Extrakt der bei den Absorptionsmessungen gesammelten Erfahrungen.

Kombiniert man nun zwei beliebige Energiestufen durch einen Pfeil und deutet dadurch einen Elektronenübergang aus einer höheren Bahn in eine niedrigere an, so muß man, das ist die Behauptung der Theorie, auf diesem Wege alle gefundenen Emissionslinien erhalten. Wenn man dies in der Tat durchführt, so findet man, daß sich zwar alle gefundenen Linien auf diese Weise ergeben, daß aber andererseits Kombinationen möglich sind, welche Linien entsprechen, die man bisher nicht aufgefunden hat. Ein Beispiel möge dies zeigen: Beginnen wir bei der K-Serie, also bei den Pfeilen, welche auf der Strecke $K - K$ endigen. Die erste Möglichkeit wäre $L_{11} \longrightarrow K_{11}$, die zweite $L_{21} \longrightarrow K_{11}$, die dritte $L_{22} \longrightarrow K_{11}$. Man müßte also, da die Energiestufen der L-Schalen sehr nahe beisammen liegen, $3\,K\alpha$-Linien erwarten, welche ein sehr enges Triplett bilden; in Wirklichkeit hat man aber mit Ausnahme bei wenigen Elementen immer nur ein $K\alpha$-Dublett gefunden; jedenfalls ist die dritte Linie, wenn überhaupt vorhanden, sehr viel schwächer als die beiden anderen: Der Übergang $L_{11} \longrightarrow K_{11}$ kommt also aus irgendeinem Grund sehr viel seltener vor als die beiden Übergänge $L_{21} \longrightarrow K_{11}$ und $L_{22} \longrightarrow K$. Dasselbe Bild haben wir bei der $K\beta$-Linie. Auch hier ist die dem Übergang $M_{11} \longrightarrow K_{11}$ entsprechende Linie $K\beta_3$ nur ganz selten angetroffen worden, ihre Intensität ist jedenfalls sehr viel schwächer als die von $K\beta_1$ und $K\beta_2$. Auch in der L-Serie wiederholt sich dies; die Übergänge $M_{11} \longrightarrow L_{11}$ und $M_{22} \longrightarrow L_{22}$ kommen nicht vor.

Bringen wir diese Erfahrung in Form eines Satzes, so ergibt sich: Diejenigen Übergänge, bei welchen die erste Niveauindexzahl konstant bleibt, kommen praktisch nicht vor. Dieser Satz zeigt, daß den gewählten Indizes irgendein physikalischer Inhalt zukommt, und es ist daher an der Zeit, die Frage aufzuwerfen: Was bedeuten die für die Bezeichnung der Energieniveaus gewählten Doppelindizes?

Diese Indizes sind die Quantenzahlen, mit Hilfe derer Energie und Impuls des betreffenden Atomzustandes festgelegt wird.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, behauptet nämlich die Quantentheorie, daß nicht alle nach der klassischen Mechanik möglichen Elektronenbewegungen in einem Atom auch wirklich vorkommen, sondern nur ganz bestimmte. Es kann z. B. ein Elektron des Wasserstoffs seinen Atomkern nicht auf einen Kreis von beliebigem Radius umlaufen, sondern es kommen nur ganz bestimmte Kreise, also ganz bestimmte Radien vor. Die Aussonderung dieser in der Natur bevorzugten Bahnen aus den nach der Mechanik möglichen erfolgt durch gewisse, der klassischen Theorie völlig fremde Bedingungen, welchen die Radien dieser Bahnen gehorchen müssen; man nennt sie die Quantenbedingungen. Sie besagen im Falle der Kreisbahn beim Wasserstoff, daß nur diejenigen Bahnen tatsächlich auftreten, deren klassisch berechneter Drehimpuls J ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl h ist. Es gibt also Bahnen

$$J = 1 \cdot h$$
$$J = 2 \cdot h$$
$$\cdots\cdots$$
$$J = n \cdot h$$

Die ganzen Zahlen 1, 2, 3 .... n, welche aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit klassisch zulässiger Bahnen die in der Natur verwirklichten aussondern, nennt man die Quantenzahlen.

Geht man von der idealen Einfachheit der Kreisbahnen beim Wasserstoff zu den komplizierter gebauten Elektronenbewegungen im Innern eines schweren

Atoms über, so reicht eine Größe zur Charakterisierung der Bahn nicht mehr aus. Man braucht ihrer mehrere und kommt schließlich dazu, einen bestimmten Zustand des Atoms durch drei Quantenzahlen festzulegen: Die Hauptquantenzahl n und die beiden „azimutalen" Quantenzahlen k_1 und k_2. Die Hauptquantenzahl hat die Eigenschaft, von Schale zu Schale um 1 zu wachsen. Es ist nämlich

$$n = 1,\ 2,\ 3,\ 4 \text{ usw.}$$

In der K-, L-, M-, N-Schale usw.

Bei konstant gehaltener Hauptquantenzahl, durch welche im wesentlichen die Größe des von der Bahn umschlossenen Flächeninhaltes gegeben ist, können die beiden azimutalen Quantenzahlen alle ganzzahlige Werte annehmen, die gleich der Hauptquantenzahl oder kleiner als diese sind, jedoch so, daß sie sich voneinander um nicht mehr als 1 unterscheiden.

In der K-Schale ($n = 1$) $\begin{matrix} k_1 = 1 \\ k_2 = 1 \end{matrix}$

In der L-Schale ($n = 2$) $\begin{matrix} k_1 = 1,\ 2 \\ k_2 = 1,\ 2 \end{matrix}$

In der M-Schale ($n = 3$) $\begin{matrix} k_1 = 1,\ 2,\ 3 \\ k_2 = 1,\ 2,\ 3 \end{matrix}$

Es gilt also stets:

$$k_2 \leq k_1 \leqq n$$

und

$$k_1 - k_2 \leq 1\ .$$

Nach diesen beiden aus den Regeln der Quantentheorie erfließenden Forderungen ergibt sich die oben eingehaltene Zahl von Indexkombinationen; die beiden Indizes sind die beiden Quantenzahlen k_1 und k_2. Jeder von diesen Indexkombinationen entspricht eine im Innern des Atoms tatsächlich realisierte Elektronenbahn.

Mit Hilfe der als Quantenzahlen aufzufassenden Indizes läßt sich nun unsere Erfahrung in Form von Gesetzen, die das Auftreten und Nichtauftreten von Linien beherrschen, kurz und übersichtlich wiedergeben. Man findet, daß bei dem Elektronenübergang aus einem Niveau mit den Indizes k_1 und k_2 in ein Niveau mit den Indizes k_1' und k_2' immer dann starke Linien auftreten, wenn

$$k_2 - k_2' = 1\ ,$$

während schwache Linien dann zu erwarten sind, wenn

$$k_2 - k_2' = 0 \text{ oder}$$
$$k_2 - k_2' = -1$$

eine ähnliche Regel gilt für die k_1.

Eine weitere wichtige Regel ist die: Weder k_1 noch k_2 können sich während eines Sprunges um mehr als $+1$ oder -1 ändern [29].

Diese Regeln nennt man in ihrer Gesamtheit die Auswahlregeln; sie lassen sich auf Grund der Prinzipien der Quantentheorie noch tiefer begründen, gelten aber nicht streng. Wie erwähnt, hat man nämlich mehrfach das Auftreten einer Linie $K\alpha_3$ beobachtet, welche einem Übergang $L_{11} \longrightarrow K_{11}$ entspricht, bei welchem sich also weder k_1 noch k_2 ändern würde. Diese Tatsache sowie das Auftreten von Funkenlinien und von den sogenannten halboptischen Linien, läßt die aufgestellten Beziehungen nur als Regeln, nicht als streng gültige Gesetze erscheinen.

Unter den halboptischen Linien versteht man solche, deren Ausgangsbahn keine stets besetzte Quantenbahn in einer vollständigen Schale ist. Vielmehr soll einer solchen Linie ein Elektronenübergang entsprechen, welcher in einer

optischen Bahn, also in einer von dem Valenzelektron nur gelegentlich eingenommenen Bahn beginnend, in einem Röntgenniveau endigt, wodurch eine Frequenz emittiert wird, welche ein wenig von derjenigen abweicht, die zu erwarten ist, wenn das Elektron aus seiner optischen Grundbahn in das Röntgenniveau übergeht [30].

Sieht man von diesen Ausnahmen, für welche man im einzelnen bestimmte plausible Erklärungen geben kann, ab, so vollbringt das wiedergegebene Niveauschema unter Hinzunahme der Auswahlregeln die sehr beträchtliche Leistung, mehrere hundert beobachtete Spektrallinien quantitativ ihrer Lage und qualitativ auch ihrer Intensität nach in einen einfachen übersichtlichen Rahmen einzuordnen, ein Erfolg, welcher im wesentlichen auf der Erweiterung der Bohrschen Postulate für die Emission von Röntgenlinien beruht.

7. Die spektroskopischen Apparate.

Für die Registrierung der reflektierten Röntgenstrahlen kommen im wesentlichen drei Mittel in Frage [31]:

a) die direkte Beobachtung am Leuchtschirm,
b) die ionometrische Messung,
c) die photographische Registrierung.

Für quantitative Zwecke ist von diesen drei Methoden die erste nicht gut geeignet, so daß man beim Vermessen von Röntgenspektren wohl nur die beiden letzten verwendet; die direkte Beobachtung am Leuchtschirm ist aber ein außerordentlich brauchbares Hilfsmittel zur Justierung von Kristallen und zur beiläufigen Orientierung über Lage und Intensität einer Linie; sie wird wohl im allgemeinen weniger benutzt, als sie es auf Grund ihrer Bequemlichkeit und Schnelligkeit verdiente. Bei Verwendung einigermaßen starker Lichtquellen ist es nämlich ohne weiteres möglich, z. B. die monochromatische Strahlung einer Kupferantikathode, welche an einem Steinsalzkristall reflektiert worden ist, noch in vierter oder fünfter Ordnung am Leuchtschirm recht deutlich zu sehen. Auch bei zweimaliger Reflexion an zwei verschiedenen Kristallen ist der gespiegelte Strahl noch gut zu beobachten, selbst dann, wenn man in jedem Einzelfall in der zweiten oder dritten Ordnung reflektiert.

Es ist ferner bei intensivem Betrieb sehr gut durchführbar, nicht allzu harte Röntgenstrahlen (z. B. die charakteristische Strahlung des Zinks oder des Kupfers) an einem guten Kristall unter 90° zu reflektieren, auf diese Weise ein linear polarisiertes Bündel herzustellen und dieses am Leuchtschirm noch ganz deutlich zu beobachten.

Die visuelle Beobachtung der vom Bremsstrahlspektrum stammenden Laueflecken liefert ferner eine Möglichkeit, kleine Kristalle, die keine wohlausgebildeten Ebenen zeigen, und daher auf einem gewöhnlichen Goniometer nicht exakt justiert werden können, mit einer Genauigkeit von wenigen Minuten in eine symmetrische Lage zum Strahl zu bringen. Diese ist nämlich dann erreicht, wenn die Punkte den Durchstoßpunkt des Primärstrahles ganz symmetrisch umgeben, ein Moment, welchen man auf dem Leuchtschirm ziemlich genau feststellen kann. Noch schärfer läßt sich entscheiden, ob beim Drehen des Kristalls alle von derselben Ebenenart erzeugten monochromatischen Interferenzflecken gleichzeitig verschwinden. Erst wenn dies wirklich streng der Fall ist, hat der Kristall die gewünschte symmetrische Lage inne.

Vorbedingung für die visuelle Beobachtung von Interferenzen ist ein kräftig arbeitender Leuchtschirm[1]) sowie gut an völlige Dunkelheit gewöhnte Augen. Als quantitativer Anhaltspunkt für die Intensitäten, die man am Leuchtschirm gerade noch sehen kann, diene die Angabe, daß die Molybdän $K\alpha$-Linie, welche man mit geübten Augen am Leuchtschirm gerade noch bemerkt, beim Photographieren auf einer Agfa-Röntgenplatte nach einer Belichtung von 20 Minuten ein eben brauchbares Bild ergibt.

---

[1]) Die besten Leuchtschirme hat der Verfasser von der Röntgenröhrenfabrik Phönix in Rudolstadt bezogen.

Die ionometrische und photographische Methode ergänzen sich insofern in ihren Eigenschaften bei der Röntgenspektroskopie, als die erstere im wesentlichen für harte Strahlen bis etwa 1,5 Å verwendbar ist und in diesem Bereich nicht nur die Lage der Spektrallinien sondern gleichzeitig auch ihre Intensität liefert. Für den Existenznachweis schwacher Linien ist die photographische Methode besonders geeignet; bei stark absorbierbaren Strahlen wird ferner die ionometrische Anordnung wohl zu kompliziert, um praktisch Anwendung finden zu können, andererseits eignet sich die photographische Methode besonders gut für die Aufnahme weicher Strahlen und bietet für die Bestimmung der Lage von Röntgenlinien eine größere Genauigkeit als die ionometrische, während die Intensitätsmessungen mit ihr nur unter Anwendung besonderer Verfahren durchgeführt werden können.

A. Ionisationsspektrometer.

Ein ionometrisches Spektroskop für Röntgenstrahlen besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

1. der Teilkreis, das Spaltsystem, die Ablesemikroskope, der Kristallhalter und das Achsensystem;
2. die Ionisationskammer;
3. das Elektrometer.

Die unter 1. genannten Teile des Apparates dienen dazu, eine genaue Winkelmessung zu ermöglichen. Wie weit man es hierbei treiben will, hängt sehr von dem Verwendungszweck des Instrumentes ab; ihm wird man die Dimensionen des Teilkreises, die Vergrößerung der Ablesemikroskope sowie die Durchführung des Achsen- und Spaltsystemes anpassen. Zur Orientierung seien einige Zahlen angegeben, welche die Möglichkeit feiner Winkelmessungen veranschaulichen sollen.

Ein Teilkreis von 300 mm Durchmesser hat einen Umfang von 942,6 mm, ein Bogengrad besitzt auf dieser Peripherie eine Länge von 2,62 mm, so daß eine Bogenminute 0,0436 mm mißt. Verwendet man Ablesemikroskope von fünfzigfacher linearer Vergrößerung, so erscheint eine Bogenminute unter einer Länge von 2,18 mm; mißt man hiervon noch den 6. Teil mit Hilfe eines Mikrometerokulares, so kommt man auf eine direkte Ablesegenauigkeit von $\pm$ 10 Bogensekunden. Bis auf diese Größe läßt sich also die Ionisationskammer oder der Kristallträger direkt durch Ablesung am Teilkreis einstellen.

Man kann diese Genauigkeit aber noch wesentlich erhöhen, wenn man die Feinverstellungsschrauben mit einer Präzisionsspindel versieht, welche man auf optisch interferometrischem Wege leicht sehr genau eichen kann. Nimmt man eine Ganghöhe von 0,8 mm und lagert die Feinstellungsschraube so, daß bei einer Umdrehung gerade eine Minute weiter gedreht wird, so hat man den ganzen Umfang der auf die Präzisionsspindel aufgekeilten Mikrometertrommel zur Verfügung, um die Bogenminute noch zu unterteilen. Wählt man hierbei für die Trommel eine Einteilung in 360 Teile, so kann man noch $^1/_6$ Bogensekunde auf diesem indirekten Weg einstellen, eine Genauigkeit, die wohl für die allermeisten Zwecke völlig ausreichen wird.

Es ist bei derartigen Einstellungen notwendig, das Hantieren mit dem Apparat auf die absolut nötigen Handgriffe zu beschränken und darauf zu achten, mit der Hand und mit dem Körper während der Messung selbst möglichst nicht in die Nähe der Verstellungsvorrichtung zu kommen, da die thermische Beeinflussung bereits Fehler von derselben Größenordnung wie die genannten Verschiebungen hervorbringt [32].

Der feine Silberbelag eines Präzisionsteilkreises wird sehr bald durch mechanische Einwirkungen zerkratzt und noch leichter durch den stets in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff geschädigt. Es ist recht empfehlenswert, ihn

durch Überstreichen mit einer ganz dünnen Haut von Nitro- oder Acetylcellulose zu schützen. Die Genauigkeit des Ablesens leidet hierunter nicht im geringsten, während die Lebensdauer des Teilkreises sehr erhöht wird.

Als besonderer Vorzug der ionometrischen Methode wird stets hingestellt, daß man eine direkte Messung der Intensität des Röntgenstrahles erhält. Dies ist eine Behauptung, welche angesichts der recht komplizierten Natur des Ionisationsvorganges durchaus nicht als selbstverständlich hingenommen werden kann, vielmehr einer eingehenden experimentellen Prüfung bedarf, die erst in allerletzter Zeit erbracht worden ist [33].

Die Verknüpfung zwischen dem in die Ionisationskammer eintretenden Röntgenstrahl und dem gemessenen Ionisationsstrom ist nämlich durchaus nicht einfach. Denn der letztere ist nicht unmittelbar durch den Röntgenstrahl hervorgerufen, sondern verdankt seinen Ursprung den Sekundärelektronen, die durch quantenhafte Absorption der Röntgenstrahlen in dem die Ionisationskammer erfüllenden Gas ausgelöst werden. Erst diese Elektronen, deren Geschwindigkeit bei sehr harter Strahlung in die Gegend der β-Strahlgeschwindigkeiten gelangt, ionisieren durch Zusammenstöße die Gasmolekeln und stellen die für den Stromtransport nötigen Ionen her. Die durch das Fenster in die Kammer eintretenden Röntgenstrahlen geben durch Auslösen von Elektronen aus den Gasatomen Anlaß für das Auftreten der charakteristischen Fluorescenzstrahlung des die Ionisationskammer erfüllenden Gases. Diese tritt besonders dann sehr lebhaft auf, wenn die Wellenlänge der einfallenden Strahlung etwas kürzer ist als eine der Absorptionskanten des Gases. Die Fluorescenzstrahlung ihrerseits erzeugt nun wiederum in den umliegenden Gasatomen schnelle Elektronen, welche neuerdings ionisierend auf die Gasmolekeln wirken. Die Erzeugung von Ionen in dem Gas ist also in erster Linie ein selektiver Effekt, der von der Frequenz der einfallenden Strahlung und von den für das erfüllende Gas charakteristischen Absorptionskanten abhängt.

Daraus folgt, daß die Empfindlichkeit einer Ionisationskammer mit gegebener Gasfüllung bei verschiedenen Wellenlängen eine ganz verschiedene sein kann, und besonders dann sehr plötzlich variiert, wenn man mit der Frequenz eine Absorptionsfrequenz des Gases überschreitet.

Abgesehen von diesen selektiven Effekten ist es natürlich wesentlich, dafür zu sorgen, daß von der eingestrahlten Energie der größte Teil tatsächlich im Gasraum absorbiert wird. Ist dies nicht der Fall, so kommt der nicht im Gasraum absorbierte Anteil für die Ionisation nicht oder fast nicht zur Wirkung. Die Verhältnisse liegen hier etwas anders als beim ionometrischen Messen von γ-Strahlen, wo auch die auf eine Kammerwand auftreffenden Strahlen noch an dieser Wand Elektronen auslösen, welche infolge ihrer hohen Geschwindigkeit aus der Wand austreten und im Gasraum ionisierend wirken können. Die bei der Ionisation durch Röntgenstrahlen vorliegenden Verhältnisse möge ein einfaches Zahlenbeispiel erweisen.

Wenn man charakteristische Molybdänstrahlung von einer Wellenlänge von $\lambda = 0{,}708$ Å in einer Ionisationskammer messen soll, so wird in 20 cm Kammerlänge bei Argonfüllung etwa $10^0/_0$ der Strahlung im Gas absorbiert. Diese Strahlen lösen aus den Argonatomen Elektronen los, deren größte bzw. kleinste Geschwindigkeiten durch die Gleichungen

$$\frac{m v_{\max}^2}{2} = h\nu \quad \text{und} \quad \frac{m v_{\min}^2}{2} = h\nu - A$$

gegeben sind, worin A die Ablösungsarbeit der K-Elektronen des Argons, ν die eingestrahlte Frequenz, v die Geschwindigkeit und m die Masse des Elektrons ist. Die schnellsten entstehenden Elektronen besitzen daher eine Geschwindigkeit von

$$v \sim 6{,}10^{-9}\ \mathrm{cm/sec^{-1}} \sim 0{,}2\,c\,.$$

Die Spur des einfallenden Strahles wird somit zum Ausgangspunkt von Elektronen mit der Geschwindigkeit v als Anfangsgeschwindigkeit. Diese durcheilen nun auf gekrümmten Bahnen den Gasraum und ionisieren hierbei durch Elektronenstoß die Argonatome, auf welche sie treffen. Immer dann, wenn ein solches Elektron an die Wand gelangt, ist es unwirksam geworden; man hat also dafür zu sorgen, daß sämtliche Sekundärelektronen noch innerhalb des Gasraumes ihre ganze Energie durch ionisierende Elektronenstöße verlieren und nicht noch einen wesentlichen Teil an die Wand abgeben. Durch diese Bedingung ist der Radius der zylindrischen Ionisationskammer bestimmt. Er muß z. B. hier etwa 4 mm betragen, da man weiß, daß Elektronen von der oben angegebenen Geschwindigkeit noch in dieser Entfernung von ihrem Entstehungspunkt ionisierend wirken; bei Wo-Strahlung würde der Halbmesser 40 mm betragen müssen.

Der größte Teil der einfallenden Energie wird aber überhaupt nicht in dem Gas selbst absorbiert, sondern trifft auf die Rückwand der Kammer auf. Wenn diese aus dickem Metall besteht, wird hier nunmehr die ganze einfallende Energie absorbiert werden, so daß gar nichts mehr aus der Kammer heraustritt.

Aber diese in der Wand absorbierte Strahlung ist für die Ionisationswirkung und daher für die Meßgenauigkeit ohne Einfluß, denn der Absorptionskoeffizient für die ausgelösten Elektronen ist sehr viel größer als für die auftreffenden Röntgenstrahlen. Ein Strahl, welcher etwa 1 mm in die Kammerwand eindringt, und dort durch Auslösen eines Elektrons absorbiert wird, bleibt wirkungslos, weil das durch ihn freigemachte Elektron nicht wieder in den Gasraum zurückkehren kann, auch wenn es die geeignete Richtung dazu hätte, da der Absorptionskoeffizient für langsame Kathodenstrahlen mindestens 2000 mal größer ist als der für mittelharte Röntgenstrahlen.

Es ist also wesentlich, daß möglichst viel der einfallenden Energie im Gasraum der Ionisationskammer zur Wirkung gelangt. Man kann dies dadurch erreichen, daß man einmal die Kammer sehr lang macht und andererseits den Absorptionskoeffizienten der Gasfüllung möglichst hoch wählt. Die Verlängerung der Kammer hat nur ein lineares Ansteigen der Absorption und damit der zur Wirkung gelangenden Energiemenge zur Folge. Eine Kammer von 40 cm Länge ist viermal so empfindlich als eine von 10 cm Länge.

Den Absorptionskoeffizienten des Gases kann man auf zweierlei Weise erhöhen: Einmal dadurch, daß man unter Druck arbeitet, wodurch man ebenfalls eine lineare Zunahme der Empfindlichkeit erreicht. Dies ist besonders beim Arbeiten mit harter Strahlung zu empfehlen, denn bei Druckionisationskammern müssen die Fenster natürlich eine bestimmte Dicke haben. Das ist nur möglich, wenn die zu messende Strahlung möglichst durchdringend ist. Da man bei Verwendung von Wolframstrahlung z. B. ohne besondere Schwierigkeiten auf 50 Atm. kommen kann, hat man hiermit die Möglichkeit, die Genauigkeit der Messungen etwa zu verfünfzigfachen.

Das wirksamste Mittel, die Absorption in der Kammer zu vergrößern, ist aber die Wahl eines schweren Gases als Kammerfüllung. Denn der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ nimmt bekanntlich mit der vierten Potenz der Ordnungszahl zu, so daß man auf diese Weise ein sehr rasches Ansteigen der Empfindlichkeit erzielen kann. Ein sehr gut zugängliches Gas, welches hier bereits gegenüber der Luft wesentliche Vorteile bietet, ist Argon. Die Absorption ist bei gleicher Primärstrahlung bereits 15 mal so groß wie bei Luft, das Gas ist bequem zu handhaben, greift weder die Wände der Kammer, noch die Isolatoren für die Durchführung der Leitung zum Elektrometer an und läßt sich beliebig lange rein halten, wodurch sehr konstante und außerdem mit Hilfe eines Manometers genau reproduzierbare Verhältnisse erreicht werden können. Eine Zersetzung durch die Einwirkung von Röntgenstrahlen ist hierbei nicht zu befürchten; auch besitzt

Argon in der Nähe der meist verwandten charakteristischen Strahlungen (Kupfer, Zink, Molybdän, Rhodium) keine Absorptionskanten.

Sehr oft werden auch schwere Dämpfe der die Kammer erfüllenden Luft beigemengt, welche ebenfalls die Absorption wesentlich erhöhen. Geeignete Substanzen hierzu finden sich in der nachstehenden Tabelle aufgezählt.

Tabelle 41.

Substanzen für Ionisationskammerfüllung.

Substanz	Ordnungszahl	Dampfdruck p oder Siedepunkt	Absorptionskoeffizient für 0,7 A.	Bemerkung
Ar	18	gasförmig	etwa 8	gut geeignet
Br_2	35	$p = 160$ mm	—	sehr reaktionsfähig nicht gut verwendbar
C_2H_5Br	35	$p = 387$ mm	—	greift Bernstein an, Quarz bleibt isolierend
$Ni(CO)_4$	28	$p = 330$ mm	—	reaktionsträge
JH	53	gasförmig	—	überziehen Bernstein und S mit einer leitenden Haut; Quarz bleibt hochisolierend
JCH_3	53	$p = 331$ mm	—	
JC_2H_5	53	$p = 110$ mm	—	
Kr	36	gasförmig	etwa 400	gut geeignet aber nicht vorhanden
X	54	gasförmig	—	
WF_6	74	gasförmig	—	Gold und Pt widerstehen; ebenso S für kurze Zeit
$Hg(CH_3)_2$	80	Sdp. 95°	—	reaktionsträge
$Hg(C_2H_5)_2$	80	Sdp. 159°	—	„
$Pb(CH_3)_4$	82	Sdp. 110°	—	„
PbH_4	82	gasförmig	—	nicht in genügender Menge vorhanden
BiH_3	83	gasförmig	—	
$Bi(CH_3)_4$	83	Sdp. 110°	—	sehr zersetzlich
$Bi(C_2H_5)_4$	83	Sdp. ~ 150°	—	„

Es sind in ihr die Dampfdrucke einiger flüchtiger Verbindungen bei Zimmertemperatur und die Ordnungszahlen des wirksamen Elements enthalten. Ideal wäre es, wenn für die Füllung von Ionisationskammern eines der schweren Edelgase Krypton oder Xenon zur Verfügung stünde, doch sind, wenigstens in Europa, nirgends genügende Mengen dieser Gase zur Verfügung, um diesen Plan verwirklichen zu können. Bei der Verwendung irgendeines schweren Elements als Gasfüllung hat man allerdings stets zu bedenken, daß beim Überschreiten einer charakteristischen Absorptionsfrequenz die Empfindlichkeit der Kammer sich plötzlich sprunghaft ändert. Verwendet man z. B. Jodmethyl, so wird eine Strahlung von der Wellenlänge 0,360 wesentlich stärker registriert werden als die gleiche Intensität der Wellenlänge 0,380, da die K-Absorptionskante des Jods $\lambda = 0{,}369$ gerade zwischen den beiden Wellenlängen liegt und daher $\lambda = 0{,}360$ von Jodmethyl sehr stark, $\lambda = 0{,}380$ aber nur schwach absorbiert wird.

Aus alledem geht hervor, daß der Ionisationsvorgang komplizierter Natur ist, und es ist daher ein für alle derartigen Messungen wichtiges Ergebnis, daß in einem gewissen Frequenzbereich die ionometrisch gemessene Intensität direkt proportional den absorbierten Energien gesetzt werden können, was von Kulenkampff durch Vergleich mit der thermischen Wirkung der Röntgenstrahlen nachgewiesen wurde [34].

Bei der Konstruktion der Ionisationskammer hat man im Einzelnen auf die eben geschilderte Natur des Ionisationsvorganges Rücksicht zu nehmen. Die günstigste Form für die Kammer ist wohl die zylindrische mit einer konischen Verengung in der Richtung des eintretenden Strahles, um auch bei recht großem Ablenkungswinkel noch nicht durch das Kollimatorrohr gestört zu werden. Der

Eintritt des Strahls erfolgt durch ein Fenster aus Aluminium- oder noch besser aus Berylliumfolie, wobei man eine Dicke von etwa 1 mm wählen kann, ohne bei Wellenlängen von etwa 1,0 Å nennenswerte Energieverluste befürchten zu müssen. An der Rückseite der Kammer läßt man den Strahl wiederum durch ein Fenster austreten. Dies hat den Vorteil, daß man durch Beobachtung am Leuchtschirm direkt die Richtigkeit der Kammerstellung überprüfen kann.

Um die Kammer gegen jegliche Streustrahlung genügend zu schützen, umgibt man sie mit einem 2—3 mm dicken Bleiblech. Bei der Besorgung dieses Materials achte man darauf, nicht ein Produkt zu erhalten, welches radioaktive Beimengungen enthält, was nicht selten der Fall ist. Man prüfe also erst die Reinheit des Bleies mit Hilfe einer anderen Ionisationskammer. Der Bleimantel wird am besten als äußerste Schicht der Kammer gewählt, dann folgt ein Messingrohr, das den eigentlichen festen Rahmen bildet und innen mit einem dünnen (etwa $^1/_2$ mm dicken) Aluminiumblech verkleidet ist. Dies hat den Zweck, zu erreichen, daß die im Blei oder im Messing durch Streustrahlung ausgelösten Elektronen nicht in den Gasraum der Kammer gelangen können, sondern in der Aluminiumschutzschicht stecken bleiben. Es ist für das gute Funktionieren der Kammer recht wesentlich, daß man die Anwesenheit jeglicher isolierender Substanzen in ihrem Innern vermeidet; man verwende also keinerlei Lack, sondern stets blankes metallisches Aluminium.

Tabelle 42.

Einige brauchbare Isolationsmateriale.

Material	Widerstand eines ccm³ in Ω	Bemerkung	Dielektrizitätskonstante
Schellack	$1 \cdot 10^{16}$	—	3,10
Porzellan	$3 \cdot 10^{14}$	unglasiert	5—7
Hartglas	$1 \cdot 10^{16}$ bis $1 \cdot 10^{17}$	—	etwa 6—7
Quarzglas	$>5 \cdot 10^{18}$	—	3,7
Quarz	$3 \cdot 10^{16}$	—	3,8
Paraffin	$3 \cdot 10^{18}$	—	2,0
Bernstein.	$5 \cdot 10^{16}$ bis $5 \cdot 10^{17}$	Preßbernstein bis $1 \cdot 10^{18}$	2,8
Hartgummi.	$1 \cdot 10^{11}$ bis $1 \cdot 10^{18}$	recht ungleichmäßig	etwa 3
Schwefel	$1 \cdot 10^{17}$ bis $1 \cdot 10^{18}$	—	im Mittel 3,8
Diamant	$3 \cdot 10^{13}$ bis $4 \cdot 10^{14}$	—	—
Bakelit.	$1 \cdot 10^{15}$	—	—
Marmor	$1 \cdot 10^{10}$	—	8,3
Galalith	$2 \cdot 10^{10}$ bis $4 \cdot 10^{16}$	sehr ungleich	—
Reines Kolophonium.	$5 \cdot 10^{16}$	—	2,5
Glimmer	$5 \cdot 10^{16}$	—	—
Ceresin	$> 5 \cdot 10^{18}$	—	2,2
Ambroin	$5 \cdot 10^{16}$	—	—
Glyptol	$1 \cdot 10^{16}$	—	—

Für die Durchführung der hochisolierten Elektrode kommen im wesentlichen die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Materialien in Frage. Bezüglich seiner Isolationsfähigkeit ist der Schwefel eines der besten; er hat auch die Eigenschaft, sich sehr leicht bearbeiten zu lassen. Man erwärmt durchsichtige, möglichst reine Kristalle von rhombischem Schwefel bis knapp über ihren Schmelzpunkt und gießt dann die Masse in die gewünschte Form, wobei man es in der Hand hat, beliebig viele Metallteile mit einzugießen. Die endgültige Formgebung erfolgt auf der Drehbank. Die Metallteile werden durch kleine Schellaktropfen in ihrer Lage befestigt. Für Kammern mit Überdruck ist Schwefel nicht brauchbar. Am Schluß poliert man die Oberfläche ganz sorgfältig, bis sie einen matten Glanz zeigt. Eine unangenehme Eigenschaft des Schwefels ist seine große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und gegen in der Luft vorhandene Spuren von Säuren.

Man kann daher nur gute Ergebnisse erwarten, wenn man für völligen Abschluß der isolierenden Durchführung von der Außenluft sorgt. Gegen das Innere der Kammer schirmt man den Isolator am besten mit einem Metallschutzring ab,

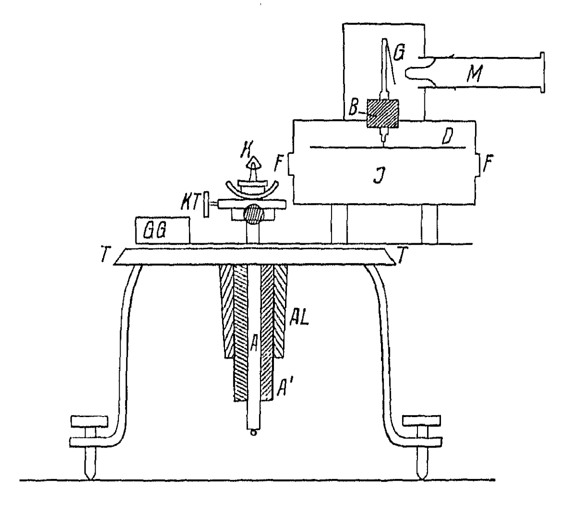


Fig. 156.
Schematische Darstellung eines Ionisationsspektrographen.

K = Spektrometerkristall	*M* = Mikroskop
KT = Kristallträger	*TT* = Teilkreis
J = Ionisationskammer	*GG* = Gegengewicht
FF = Fenster	*AL* = Achsenlager
B = Bernsteinisolator	*A'* = Achse für die Kammer
G = Goldblatt	*A* = Achse für den Kristall

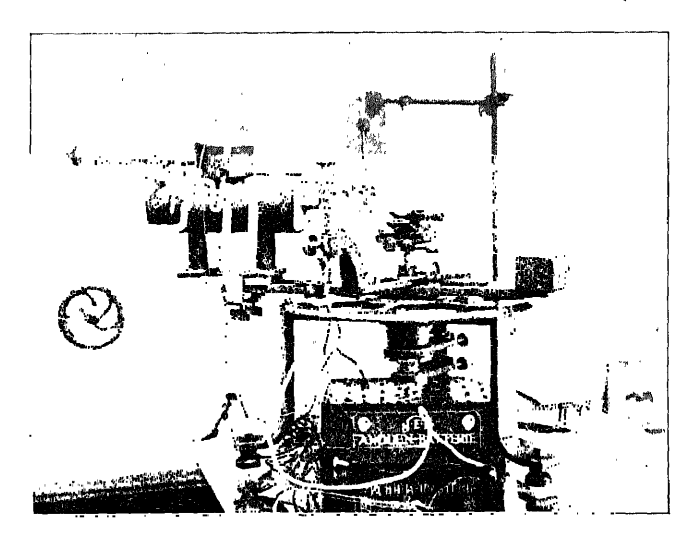


Fig. 157. Ansicht eines Ionisationsspektrometers mit drehbarem Goldblattelektrometer.

um eine sich im Laufe der Zeit etwa verändernde Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Isolators unwirksam zu machen. Die Behandlung der übrigen in der Tabelle aufgezählten Isolationsmaterialien ist so allgemein bekannt, daß es sich wohl erübrigt, hier darauf einzugehen.

Die Durchführung der zweiten aufgeladenen Platte kann durch irgendeinen Isolator (Ebonit, Bernstein usw.) erfolgen. Nachdem man sich von der Dichte der Kammer überzeugt hat, füllt man dieselbe mit Argon unter geringem Druck von etwa 2—3 cm und hat dann die Möglichkeit, an einem angebrachten Manometer stets die Konstanz des Druckes und damit die Konstanz der Empfindlichkeit überprüfen zu können.

Zur Messung der Ionisationsströme kann man sich der verschiedensten Elektrometer bedienen. Am einfachsten ist es, direkt auf die Ionisationskammer ein Goldblattelektrometer zu setzen, welches mit der Kammer gedreht werden kann. Die Fig. 156 zeigt die schematische Darstellung eines solchen Apparates, dessen Ansicht die Fig. 157 wiedergibt. Die Kapazität einer derartigen Anordnung läßt sich bis auf 1—2 cm hinunterdrücken, so daß die Ladungsempfindlichkeit bei einer Spannungsempfindlichkeit von 20 Teilstrichen pro Volt etwa $7 \cdot 10^{-3}$ elektrostatische Einheiten pro Teilstrich beträgt.

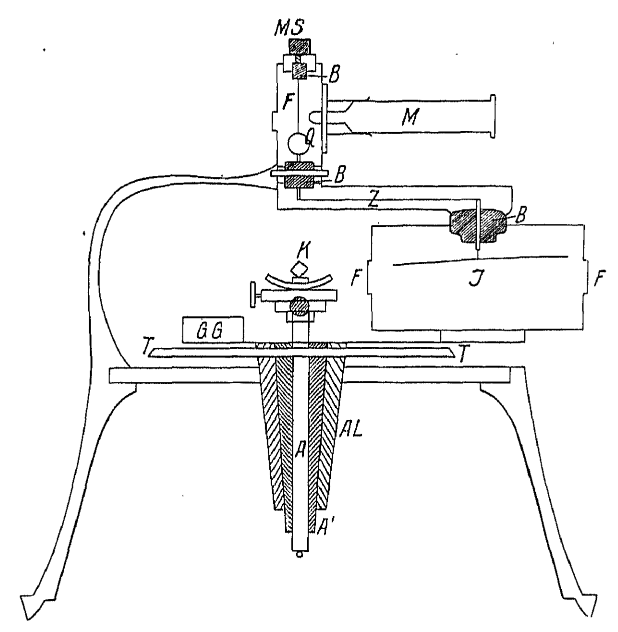


Fig. 158. Ionisationsspektrometer mit WULFFschem Elektrometer.

K	= Kristall (er befindet sich hier auf einem Theodolitkopf).	F	= Faden
FF	= Fenster	M	= Mikroskop
J	= Ionisationskammer	MS	= Mikrometerschraube zum Anspannen des Fadens
B	= Bernsteindurchführung	TT	= Teilkreis
Z	= Zuleitung zum Elektrometer	GG	= Gegengewicht
B	= Bernsteindurchführung	AL	= Achsenlager
Q	= Quarzschleife des Elektrometers	A'	= Achse für die Kammer
		A	= Achse für den Kristall

Wünscht man empfindlichere Anordnungen zu haben, so muß man zu einem anderen Elektrometer übergehen. Die Fig. 158 zeigt ein Theodolytröntgengoniometer mit fest eingebautem WULLFschem Einfadenelektrometer. Hier ist es natürlich unerläßlich, die Leitung von der Ionisationskammer zum Elektrometer völlig in Metallrohre einzuschließen und auch gegen Streustrahlung ausgiebig zu schützen. Die Kapazität der Anordnung, deren Photographie als Fig. 159 wiedergegeben ist, beträgt etwa 7,5 cm, was bei einer Voltempfindlichkeit des Elektrometers von 300 Skalenteilen pro Volt etwa die 30fache Ladungsempfindlichkeit gegenüber dem früher erwähnten Apparat ergibt.

Noch empfindlicher läßt sich die ionometrische Einrichtung unter Verwendung eines Quadranten- oder Binantenelektrometers machen, wobei man allerdings meist ziemlich lange Leitungen in Kauf nehmen und hinterher die durch sie hervorgerufenen Kapazitätserhöhungen durch hohe Spannungsempfindlichkeit des Elektrometers ausgleichen muß. Immerhin kommt man auf diese Weise zu den höchsten Empfindlichkeiten, da bei einer Kapazität von etwa 100 cm Spannungsempfindlichkeiten bis zu 40000 Teilstrichen pro Volt erreicht werden können [35].

Die Messung der Ionisationsströme selbst kann in dreierlei Weise erfolgen:

1. Man kann das hochisolierte System aufladen, die Wand der Kammer und die eine Elektrode erden und die Entladungsgeschwindigkeit messen.

2. Man kann die Nadel (den Faden oder das Goldblatt) freimachen, die gegenüberliegende Platte in der Kammer aufladen und die Aufladungsgeschwindigkeit der mit dem Faden verbundenen Elektrode messen. In diesen beiden Fällen vergleicht man die Zeiten, welche bei verschiedenen Intensitäten zum Durchlaufen derselben Skalenteile gebraucht werden. Diese Zeiten sind umgekehrt proportional den Intensitäten zu setzen.

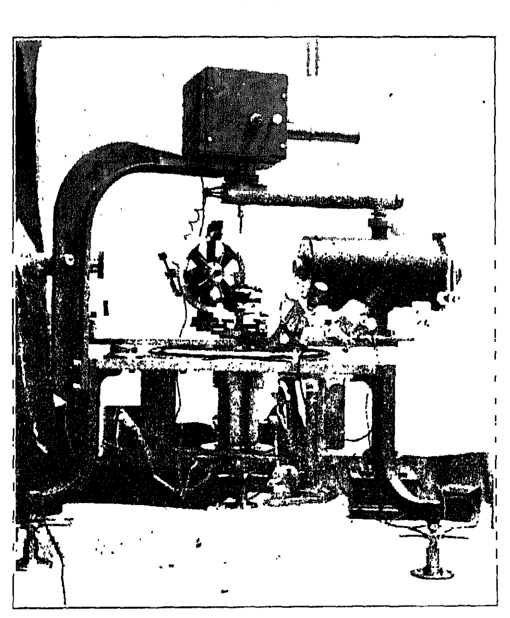


Fig. 159. T[illegible] mit Wul[illegible]

3. Man kann aber auch das hochisolierte System über einen großen Widerstand (z. B. über eine andere Ionisationskammer oder über einen Widerstand aus Alkohol und Xylol) erden und den sich einstellenden Ausschlag messen. Dieser entspricht dem stationären Zustand, der durch das Zufließen der Ladungen über die Ionisationskammer und das Abfließen der Ladungen über den hohen Widerstand zur Erde aufrecht erhalten wird. Die letztere Art zu messen ist besonders bei Verwendung von Quadrantelektrometern vorteilhaft, da die lange Schwingungsdauer der Systeme hierbei nur wenig stört. Es muß allerdings dafür gesorgt werden, daß der Widerstand, über welchen das Elektrometer geerdet wird, auf alle Fälle konstant bleibt.

Um über die absolute Empfindlichkeit derartiger Anordnungen ein Bild zu geben, sei ein einfaches Zahlenbeispiel durchgerechnet. Die Kapazität der Anordnung betrage 50 cm, die Voltempfindlichkeit sei 200 Teilstriche pro Volt; d. i. 60000 Teilstriche pro abs. Einheit. Die Ladungsempfindlichkeit ist also

$$L = \frac{50}{60000} = 8{,}3 \cdot 10^{-4}\,.$$

Ein Teilstrich der Skala entspricht also einer Elektrizitätsmenge von L statischen Einheiten. Wenn man annimmt, daß bei Bestrahlung mit der Molybdän-$K\alpha$-Linie 10% der Energie in der Kammer zur Wirkung gelangen, daß also jedes Zehnte von den einfallenden Quanten $h\nu$ ein Elektron freimacht, so entstehen, wenn pro Sekunde N-Quanten $h\nu$ einfallen, pro Sekunde $\frac{N}{10}$ Elektronen, welche ihrerseits Ionen erzeugen. Nimmt man beispielsweise an, daß jedes Elektron

20 Ionen erzeugt, so ist die Zahl $\mathfrak{Z}$ der pro Sekunde in der Ionisationskammer entstehenden Elementarladungen

$$\mathfrak{Z} = 2N.$$

Wenn der Zustand der Sättigung erreicht ist, fließt also ein Ionisationsstrom, der pro Sekunde $\frac{20 \cdot N}{10}$ Elementarladungen an die Nadel des Elektrometers transportiert. Damit man diesen bei der oben angenommenen Empfindlichkeit eben noch merken kann, ist es nötig, daß N von der Größenordnung 10^6 wird, d. h. wenn pro Sekunde etwa 10^6 Quanten einfallen, zeigt das Elektrometer eine gut meßbare Wanderungsgeschwindigkeit.

Diese Hinweise auf die Konstruktion und die Verwendungsmöglichkeit von Ionisationsspektrographen mögen hier genügen; um auf die Methode mit ihren Vorzügen und Schwierigkeiten aufmerksam gemacht zu haben; bezüglich genauerer Orientierung über die Aufstellung und Behandlung derartiger Apparate sei auf die Originalliteratur verwiesen [36].

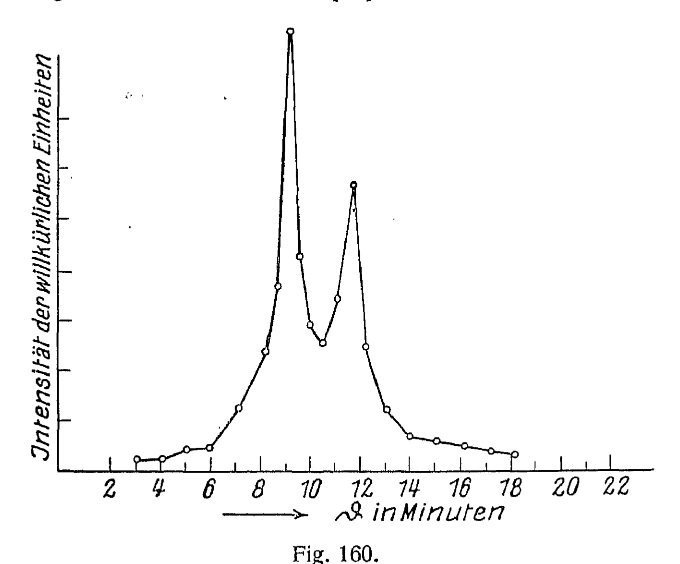


Fig. 160.
Beispiel einer ionometrisch aufgenommenen Intensitätskurve. Das $K\alpha$-Dublett des Rhodiums.

Die Methode des Messens selbst wird man verschieden einrichten, je nachdem, ob man es auf die genaue Lage des Maximums einer Linie oder auf die gesamte in dieser Linie enthaltene Energie abgesehen hat. Im ersten Falle stellt man zunächst mit dem Leuchtschirm den Kristall in Reflexionsstellung und dreht die Ionisationskammer so, daß der reflektierte Strahl durch sie hindurchgeht und auf dem rückwärts befindlichen Leuchtschirmstückchen sichtbar wird. Dann öffnet man den Spalt weit (etwa 1—2 Grade), so daß das ganze reflektierte Bündel in die Kammer eintritt und mißt nun die Intensitäten, welche reflektiert werden, wenn man dem Kristall hintereinander verschiedene Stellungen erteilt. Man verstellt also z. B. den Kristall von Minute zu Minute und mißt die dazugehörigen reflektierten Intensitäten. Dabei erhält man eine Kurve, wie sie in Fig. 160 wiedergegeben ist.

Die Ordinaten messen in jedem Punkt die gesamte in der betreffenden Winkelstellung des Kristalls von ihm reflektierte Intensität. In der Maximalstellung arretiert man dann den Kristallträger, macht den Spalt der Ionisations-

kammer eng und mißt nun die Verteilungsform der reflektierten Intensität dadurch, daß man bei festgehaltenem Kristall die Kammer von 10 Bogensekunden zu 10 Bogensekunden in der unmittelbaren Umgebung des Maximums verstellt, bis man das Maximum der in optimaler Kristallstellung reflektierten Intensität gefunden hat. Nun mißt man und das kann man bei Vorhandensein eines guten Teilkreises mit Spindelverstellung bis auf Sekunden tun, den Winkelabstand zwischen Kristallträger und Ionisationskammer und kann daraus den Winkel ϑ unmittelbar finden.

Wäre das Auflösungsvermögen der Kristallgitter praktisch unendlich groß, würde also eine Linie von der Breite $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ vom Gitter in ihrer natürlichen Breite reflektiert, ohne bei der Reflexion verbreitert zu werden, so wäre die Genauigkeit für Wellenlängenmessungen nur von der Genauigkeit der Winkelmessungen abhängig. Wie schon erwähnt, gilt aber das BRAGGsche Reflexionsgesetz nicht exakt, und man kann daher nicht durch beliebig genaue Messung von ϑ auch entsprechend genaue Werte für λ erhalten. Wodurch dieses beschränkte Auflösungsvermögen der Kristalle zustande kommt, wird im nächsten Abschnitt gelegentlich der Theorie der Kristallgitterbeugung auseinandergesetzt werden.

Da die Ablenkungswinkel normaler Kristallgitter (Kochsalz, Calcit, Diamant) für mittelharte Strahlungen (Molybdän, Rhodium, Zink, Kupfer) in den niedrigen Ordnungen von der Größenordnung 6^0 sind, ist die Genauigkeit der Wellenlängenmessung durch den noch meßbaren Bruchteil dieser Größe gegeben. Daraus geht hervor, daß die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung zunimmt, wenn man zu hohen Ordnungen übergeht (deren Ablenkungswinkel von der Größenordnung 150—160^0 ist). Dies kann man auch in der Tat dann tun, wenn man als Spektrometerkristalle Diamanten verwendet, weil hier die Intensitäten der höheren Ordnungen nicht so rasch geschwächt werden, wie dies bei anderen Spektrometerkristallen infolge der Wärmebewegung der Fall ist. Auch Karborund ist ein recht geeigneter Spektrometerkristall.

Als Beispiel für zu erreichende Genauigkeiten diene folgende kleine Rechnung: Wenn der Ablenkungswinkel 150^0 beträgt, ist eine Sekunde der $0{,}7 \cdot 10^{-6}$ Teil davon. Wenn man diese noch sicher messen kann, ist die Bestimmung der Wellenlängen bis auf die 6. Stelle genau; Voraussetzung ist, daß die Intensität der Lichtquelle völlig konstant bleibt, was oft nicht leicht zu erreichen ist.

Wünscht man die ganze im Bereich der Linie aufgehäufte Intensität zu erhalten, so kann man ein sehr viel rascheres Meßverfahren verwenden. Man stellt wiederum am Leuchtschirm Kristall und Ionisationskammer in die richtige Lage, öffnet den Spalt der Kammer weit (8—10^0), dreht dann während der Messung den Kristall durch die reflektierende Stellung hindurch, so daß er in der Anfangsstellung und Endstellung überhaupt nicht mehr reflektiert und mißt die bei diesem Vorgang in die Kammer hineinfließende Gesamtenergie. Dieses Verfahren bedeutet eine experimentelle Integration über alle austretenden reflektierten Richtungen. Gelegentlich der Frage nach den genauen Reflexionsintensitäten zur Bestimmung der Atomlagen in Kristallgittern soll auf diese Art der Messung noch etwas näher eingegangen werden [37].

B. Die photographischen Spektrometer.

Die photographische Aufnahme von Röntgenspektren hat viel häufiger Verwendung gefunden; sie gestattet wohl die Lage der Linienschwerpunkte genauer festzulegen als die ionometrische Methode, gibt aber keine genaue Auskunft über die Intensitäten. Auf S. 120 ist bereits erwähnt worden, daß man auf Grund der BRAGGschen Gleichung in verschiedener Weise eine gegebene Strahlung auf ihre spektrale Zusammensetzung prüfen kann. Jedes Spektro-

meter stellt eine Anordnung dar, um eine dieser Möglichkeiten zu realisieren. Hierbei hat man in erster Linie auf die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen Rücksicht zu nehmen, und es ist daher zweckmäßig, die spektroskopischen Apparate einzuteilen hinsichtlich des Wellenlängenbereiches, für dessen Untersuchung sie sich eignen.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Spektroskopie mittelharter Strahlen im Bereich von 0,5—1,9 Å. Diese Strahlen werden nämlich einerseits von Luft und von dünnen Metallfolien nur unmerklich absorbiert und dringen andererseits in den reflektierenden Kristall nicht tief ein. Man kann hier mit gleichem Erfolge alle auf S. 120—122 aufgezählten Methoden verwenden.

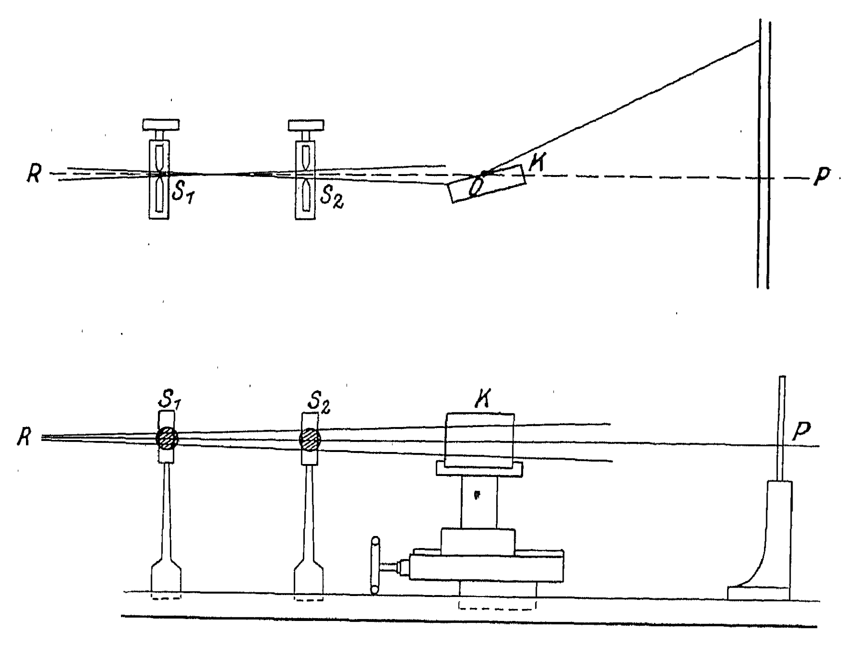


Fig. 161.
Spektroskopische Anordnung nach DE BROGLIE. R = Röntgenstrahlquelle; K = Kristall; $S_1 S_2$ = Spalte; P = Platte; O = Drehachse des Kristalls.

Eine Anordnung, die paralleles Licht an einem gedrehten Kristall spektral zerlegt, ist in Fig. 161 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Strahlung kommt von links. Aus ihr wird durch die Spalte S_1 und S_2 ein Bündel ausgeblendet, dessen Divergenz senkrecht zur Spaltrichtung nur wenige Minuten beträgt, während seine Öffnung in der Spaltrichtung etwa 5—6 Grade mißt. Dieses Bündel fällt auf einen in der Achse O befindlichen Kristall und wird von ihm nach der Platte P reflektiert. Dreht man nun bei festgehaltener Platte den Kristall langsam mit Hilfe einer Drehvorrichtung um die Achse, so werden der Reihe nach alle in dem einfallenden Bündel vorhandenen Wellenlängen zur Reflexion kommen und auf der Platte an verschiedenen Stellen als scharfe Linien erscheinen. Die Fig. 162 zeigt schematisch ein auf diese Weise erhaltenes Diagramm, während als Fig. 3 auf der Tafel I ein Originaldiagramm wiedergegeben ist [38].

Die an der Kristalloberfläche reflektierten Strahlen liegen alle auf einer geraden Linie, welche die Spur der Ebene, in der der Reflexionsvorgang in den verschiedenen Ordnungen stattfindet, auf der Platte darstellt. Die Fig. 163 zeigt schematisch den Reflexionsvorgang in zwei Kristallstellungen, welche so

gewählt sind, daß einmal die erste, das andere Mal die zweite Ordnung reflektiert wird. Man wird also auf der Platte ein Spektrum aller Linien erhalten, welche in der untersuchten Strahlung vorkommen und zwar in allen Ordnungen, die infolge des gewählten Drehungsbereiches noch zur Reflexion kommen können.

Aber neben dieser Netzebene, welche die Oberfläche des Kristalls bildet, können unter Umständen noch andere Netzebenen zur Reflexion kommen, die ebenfalls parallel zur Drehachse liegen und mit der Oberfläche des Kristalls einen Winkel ε einschließen. Dies wird immer dann geschehen, wenn nach einer Drehung des Kristalls um φ Grade die Gleichung erfüllt ist

$$\vartheta = \varphi + \varepsilon, \tag{21}$$

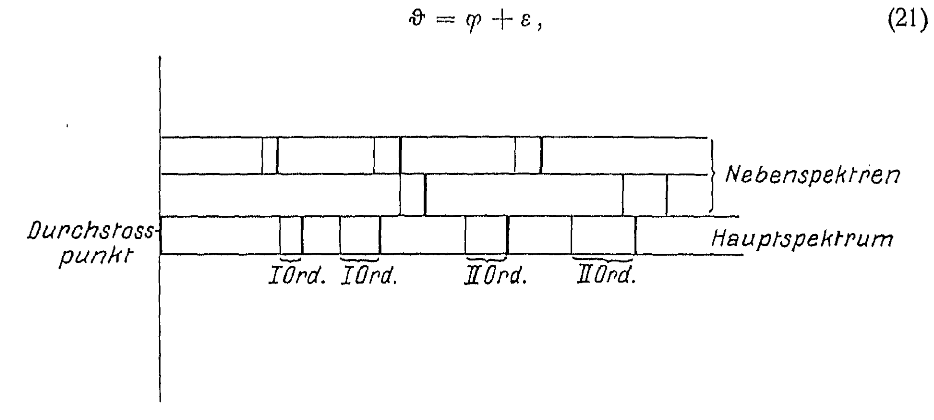


Fig. 162.
Schematische Darstellung eines Drehkristalldiagramms nach M. DE BROGLIE und H. SEEMANN.

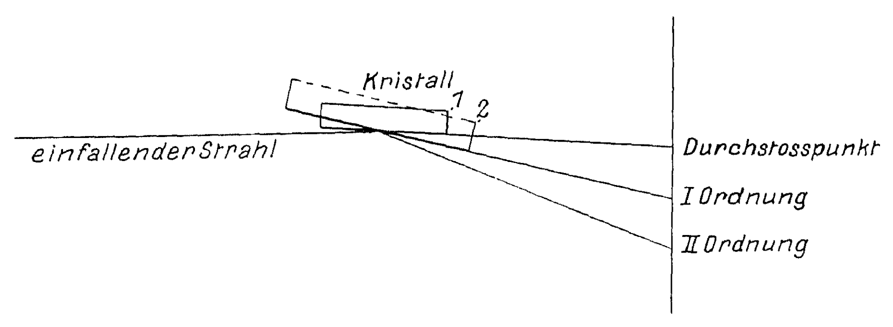


Fig. 163.
Reflexion der ersten und zweiten Ordnung einer Linie.

wobei ε der Winkel zwischen der Kristalloberfläche und der gerade reflektierenden Ebene ist und ϑ den Glanzwinkel der gerade reflektierenden Ebene mißt.

Auch diese Netzebene entwirft ein ganzes Spektrum der einfallenden Strahlung in den verschiedenen Ordnungen, soweit es eben der Bereich der Kristalldrehung zuläßt. Man muß also bei der Auswertung der Diagramme berücksichtigen, daß nicht nur eine einzige Netzebene in das Hauptspektrum reflektiert, sondern eine ganze Schar von Ebenen, nämlich alle die, welche parallel der Drehachse liegen; sie bilden in ihrer Gesamtheit die „Zone" der Drehachse. Alle diese Ebenen reflektieren gemäß Gleichung (21) in dem Moment, in welchem der Winkel φ, um den der Kristall gegen seine Ausgangsstellung gedreht worden ist, mit dem Winkel ε und λ in die Gleichung (9) hineinpaßt. Demgemäß kann man nicht einfach jeder gemessenen Linie eine bestimmte Wellenlänge zuordnen, sondern muß sich

erst überzeugen, daß auch wirklich nur an einer bestimmten Ebene Reflexion stattgefunden hat. Wie die Gleichung (21) zeigt, kann man dies dadurch erreichen, daß man den gesamten Drehbereich entsprechend einschränkt, so daß nur eine bestimmte Ebene — man wählt hierfür in den meisten Fällen die die Oberfläche des Kristalls bildende Netzebene — überhaupt in die reflexionsfähige Stellung kommen kann.

Bei ionometrischen Messungen ist hier keine Möglichkeit einer Täuschung zu befürchten, da durch die Stellung des einfallenden Strahls, des Kristalls und der Ionisationskammer immer erreicht wird, daß nur der an einer bestimmten gewünschten Ebene, meist an der Oberfläche des Kristalls reflektierte Strahl in den Spalt der Ionisationskammer hineingelangt. Die Normale der reflektierenden Netzebene halbiert immer den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Ionisationskammerspalt, so daß man unmittelbar sieht, an welcher Ebene gerade Reflexion eintritt.

Wenn man photographisch ein größeres Spektralgebiet untersuchen oder Reflexion in mehreren Ordnungen beobachten will und die einfallende Strahlung sehr linienreich ist, so kann leicht durch das Hinzutreten der an anderen („inneren") Netzebenen reflektierten Strahlen ein recht unübersichtliches Bild entstehen. Dies läßt sich aber unschwer dadurch vermeiden, daß man vor dem zylindrischen Film oder vor der Platte einen Spalt beweglich anbringt, welcher sich während der Drehung des Kristalls ebenfalls mitdreht und zwar immer um den doppelten Winkel 2φ. Hierdurch ist dasselbe erreicht wie bei der Ionisationskammer, nämlich, daß immer nur die an einer bestimmten Ebene reflektierten Strahlen auf der Platte zur Wirkung kommen können, weil nur für sie diejenige Stelle, an welcher sie auf die Platte treffen, durch den Spalt freigegeben ist.

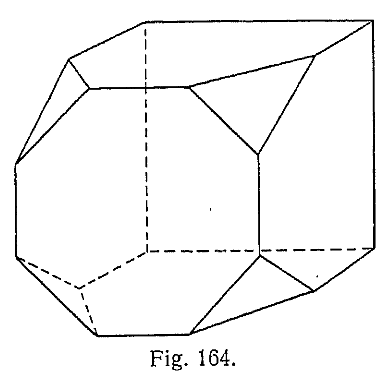


Fig. 164.
Würfel mit abgeschrägten Ecken.

Die schematische Darstellung des an einem gedrehten Kristall erhaltenen Spektrums, die in Fig. 162 wiedergegeben war, läßt aber erkennen, daß auch noch andere Interferenzen auftreten, die nicht auf dem Hauptspektrum des Diagramms liegen. Wie man leicht einsieht, rühren sie davon her, daß der Kristall nicht nur Netzebenen besitzt, welche parallel der Drehachse liegen, sondern auch solche, die mit der Drehachse einen Winkel einschließen. So enthält z. B. der in Fig. 164 gezeichnete Würfel, dessen Kanten abgeschrägt sind, auch Ebenen, die bei der Drehung um eine Würfelkante mit dieser Kante nicht parallel liegen, nämlich die kleinen schrägen Oktaederflächen, welche durch das Abschneiden der Ecken entstanden sind.

Bei genügend weitgehender Drehung gelangen natürlich auch diese Ebenen irgendwann einmal in reflexionsfähige Lage und erzeugen Interferenzflecken auf der Platte oder auf dem Film dann, wenn dieser ausgedehnt genug ist. Der austretende (reflektierte) Strahl, welcher wiederum mit dem einfallenden Strahl und mit dem Netzebenenlot in einer Ebene liegen muß, gelangt aber hier nicht auf den „Äquator", sondern infolge der Lage des Lotes nach oben oder nach unten, je nachdem die Reflexion an einer nach oben oder nach unten geneigten Oktaederebene stattgefunden hat. Diese Reflexionen an den nicht zur Zone der Drehachse gehörigen Ebenen bilden in ihrer Gesamtheit die sogenannten Nebenspektren; ihre Lage ist durch den Gitterbau des verwendeten Kristalls und die eingestrahlte Wellenlänge bestimmt. Im nächsten Abschnitt über die Struktur der Kristalle wird gezeigt werden, wie man diese Nebenspektren in

vorteilhafter Weise bei den kristallographischen Strukturbestimmungen mit verwenden kann.

Im Falle kurzer Wellenlängen und großer Identitätsperioden des verwendeten Spektrometerkristalls rücken die Nebenspektren an das Hauptspektrum immer näher heran, so daß sie sich unter Umständen sogar mit ihm überschneiden. Ein Beispiel hierfür gibt die schematische Fig. 165. Bei Verwendung der photographischen Methode ist dies nicht sehr störend, weil man durch die Neigung und die Lage der Linie sofort erkennt, daß es sich nicht um eine Linie des Hauptspektrums, sondern um eine des Nebenspektrums handelt. Auch beim ionometrischen Messen sind keine Täuschungen zu befürchten, so lange man nur Reflexionen einer bestimmten Ebene untersucht, also die Intensität nur in denjenigen Stellungen mißt, welche bei einer Kristallstellung, die den Winkel φ mit dem einfallenden Strahl bildet, einen Winkel $2\,\varphi$ mit dem letzten einschließt.

Mißt man aber bei feststehendem Kristall mit der Ionisationskammer, deren Spalt eine gewisse Höhe hat, einen größeren Bereich durch, so kann es leicht vorkommen, daß man an gewissen Stellen die von oben oder von unten in das Hauptspektrum hineinreichenden Teile des Nebenspektrums registriert

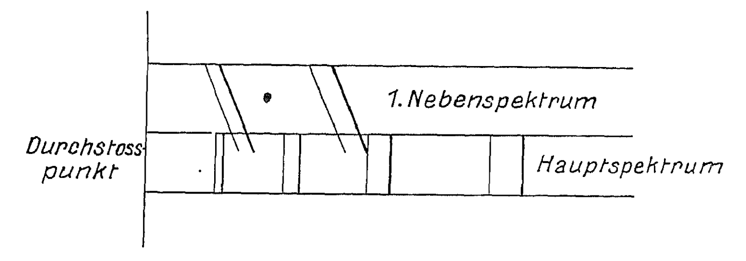


Fig. 165.
Hauptspektrum und 1. Nebenspektrum überschneiden sich zum Teil.

und ihnen, da man ja nicht weiß, woher diese Intensität in der Ionisationskammer kommt, Linien am Äquator zuschreibt und diesen Linien entweder nicht vorhandene Wellenlängen zuordnet oder aus ihnen unrichtige Schlüsse über die Kristallstruktur zieht [39].

Die Schärfe der bei der eben erwähnten photographischen Methode entstehenden Linien ist im wesentlichen durch die Winkelbreite des verwendeten Spaltsystems gegeben; denn, wenn eine bestimmte monochromatische Linie von der Wellenlänge λ einen Bereich von einem Grad kontinuierlich mit konstanter Intensität erfüllt, so wird diese Wellenlänge während der Drehung des Kristalls einen ganzen Grad lang reflektiert und gelangt daher auf der festgehaltenen Platte an alle jene Stellen, welche einen Bereich von 1^0 erfüllen. Die Winkelbreite der Linie ist also stets der Spaltbreite im Winkelmaß gleich.

Wenn die Wellenlänge λ den Divergenzbereich nicht gleichmäßig erfüllt, wenn also z. B. der Brennfleck auf der Antikathode aus zwei getrennten Strichen besteht, welche besonders stark strahlen, so hat dies bei der soeben beschriebenen Art der Aufnahme zur Folge, daß auch die Linien auf der Platte entsprechend aufgespalten erscheinen, ein Umstand, der bei der Verwendung dieser Methode sehr beobachtet werden muß.

Nur wenn die Voraussetzung der Homogenität erfüllt ist, dann ist das Auflösungsvermögen einer solchen Anordnung durch die Spaltbreite gegeben. Dies gilt allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze, da schließlich durch den Kristall selbst und durch die Art, wie die Reflexion an einem Kristallgitter zustande kommt, eine weitere Steigerung des Auflösungsvermögens verhindert wird. Es äußert sich dies in einer gewissen Breite, welche die Reflexionen auch dann be-

sitzen, wenn die eingestrahlten Linien selbst „unendlich" schmal sind; die Reflexion erfolgt nicht nur in einer bestimmten Kristallstellung, sondern in einem kleinen Bereich, der eine Breite von wenigen Sekunden besitzt und zu der durch das BRAGGsche Gesetz gegebenen Reflexionsstellung asymmetrisch liegt. Diese unsymmetrische Lage hat die bereits auf S. 126 erwähnten Abweichungen vom BRAGGschen Reflexionsgesetz zur Folge. Auch in diesen äußert sich also das endliche Auflösungsvermögen eines Kristallgitters. Der physikalische Grund hierfür kann an dieser Stelle noch nicht klargemacht werden. Es sei diesbezüglich auf den dritten Abschnitt verwiesen, wo in dem Kapitel über das Zustandekommen der Röntgenreflexionen hierüber noch ausführlicher berichtet werden wird.

Ein anderes Spektroskopierungsverfahren, das auch für sehr harte Strahlen gut brauchbar ist, hat SEEMANN erfunden. Es wird (Fig. 166) einem gut ausgebildeten Kristallstück, dessen Oberfläche als reflektierende Netzebene benutzt werden soll, in ganz geringem Abstand eine Schneide von Blei (Au, Pt, Wo)

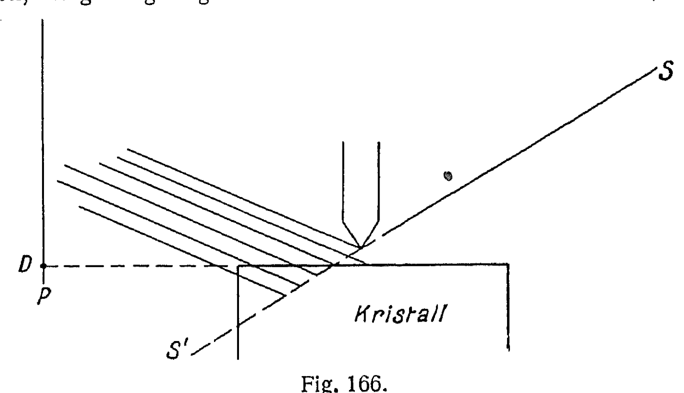


Fig. 166.
Schneidenmethode nach SEEMANN.

gegenübergestellt. Die Strahlen, welche von der Antikathode kommen, treffen auf den ganzen durch den Randstrahl SS' begrenzten Teil des Kristalls auf und werden von ihm reflektiert. Verändert man den Einfallswinkel dadurch, daß man die ganze Anordnung um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene dreht, so erhält man auf einer gleichzeitig mitgedrehten Platte P der Reihe nach alle in der einfallenden Strahlung enthaltenen Wellenlängen aufgezeichnet, da sie bei Veränderung von ϑ der Reihe nach an der Kristalloberfläche zur Reflexion gelangen. Die Fig. 4 der Tafel I zeigt ein auf diese Weise erhaltenes Originaldiagramm.

Man erhält auch hier nicht nur die an der Oberfläche des Kristalls reflektierten Strahlen, sondern auf dem Äquator des Bildes wiederum die Reflexionen der ganzen Zone, soweit sie eben infolge des angewendeten Drehungsbereiches zur Reflexion gelangen konnten [40].

Ebenso erhält man auch die Reflexionen der Ebenen, deren Normalen auf der Drehachse nicht senkrecht stehen, als Nebenspektren. Der Winkelabstand einer Linie vom Durchstoßpunkt P mißt hier nicht den Ablenkungswinkel 2ϑ, sondern den Reflexionswinkel ϑ selbst, weil die Platte und damit der Durchstoßpunkt D des Primärstrahls bei der Aufnahme mitgedreht werden: man mißt nicht den Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl, sondern zwischen der reflektierenden Netzebene und dem reflektierten Strahl.

Die Schärfe der Linien ist im wesentlichen bedingt durch den Abstand der Schneide von der Kristalloberfläche und durch die Eindringungstiefe der Strahlung in den Kristall da, wie aus Fig. 166 ersichtlich, der ganze von dem Primärstrahl getroffene Teil des Kristalls unterhalb SS' strahlt. Bei mittelharten Strahlungen

und schmalem Spalt, kann man, wie das Diagramm auf Tafel I zeigt, scharfe Linien erhalten; bei härteren Strahlungen jedoch vergrößert sich die Eindringungstiefe so sehr, daß die austretenden Linien recht breite Bänder werden. In diesem Fall empfiehlt es sich, zwischen Kristall und Platte einen Spalt anzubringen, welcher aus dem reflektierten Licht eine ganz dünne Linie herausblendet. Die Fig. 132 auf S. 124 zeigt eine schematische Darstellung dieses Verfahrens.

Es ist bei dem Schneidenverfahren besonders wesentlich, einen sehr guten Kristall mit möglichst einheitlicher Oberfläche zu verwenden. Bei größeren Spaltbreiten und nicht ganz gutem Kristall besteht nämlich die Gefahr einer Aufspaltung der Linie dadurch, daß der beleuchtete Teil des Kristalls in Wirklichkeit aus mehreren sehr ähnlich orientierten Kriställchen besteht, von denen jedes eine bestimmte Wellenlänge an eine andere Stelle der Platte reflektiert.

Bei allen bisher aufgezählten Spektrometern wird der für das Einsetzen in die BRAGGsche Beziehung nötige Winkel ϑ dadurch bestimmt, daß der Abstand der gerade betrachteten Spektrallinie vom Nullpunkt gemessen wird. Dies ist nur mit recht beschränkter Genauigkeit möglich, da der Durchstoßpunkt selbst nicht besonders genau definiert werden kann. Die folgende von SIEGBAHN angegebene Methode vermeidet dies dadurch, daß bei ihr bloß der Abstand zweier Spektrallinien gemessen werden braucht, welche in verschiedenen Stellungen des Kristalls und der Platte aufgenommen wurden. Die Fig. 167 zeigt schematisch den hierbei einzuschlagenden Weg.

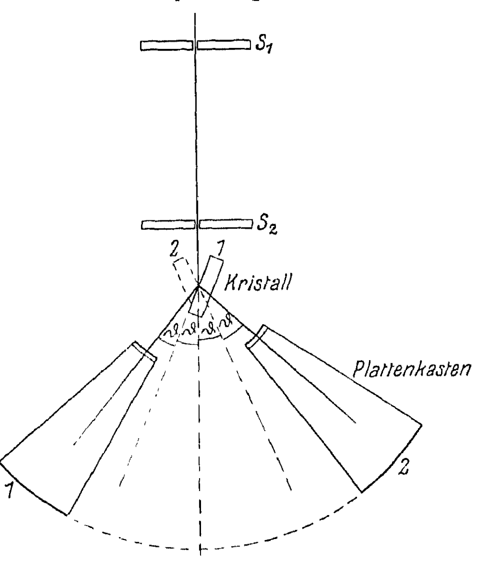


Fig. 167.
Spektroskopierung durch doppelte Reflexion in symmetrischen Stellungen nach M. SIEGBAHN.

Der Kristall wird zunächst in die Lage 1 gebracht, in welcher er die durch $S_1 S_2$ kommende, zu messende Linie reflektiert. Der Plattenhalter befindet sich in einen Bleikasten eingeschlossen bei 1 so, daß die reflektierte Strahlung durch den Spalt in ihn eintreten und auf die Platte gelangen kann. Durch Drehen des Kristalls kann man dann bei genügender Breite des Spaltes den gewünschten Spektralbereich auf die Platte abbilden. Schwenkt man nun den Kristall um den Winkel 180—2 ϑ, bis er in die Lage 2 kommt, so wird er dieselbe Strahlung wiederum reflektieren und zwar nach der anderen Seite. Wenn man nun den Bleikasten mit der Platte um den Winkel 4 ϑ dreht, so fallen die beiden in der einen und in der andern Stellung reflektierten Linien auf der Platte zusammen. Bewegt man in dieser Stellung wiederum den Kristall in einem gewissen Bereich, so bildet sich derselbe Spektralbereich auf der Platte ab, und zwar so, daß für ein bestimmtes λ die in Stellung 1 und in Stellung 2 reflektierten Linien genau zusammenfallen. Dreht man aber den Bleikasten mit der Platte nicht genau um den Winkel 4 ϑ, so wird die bei der zweiten Aufnahme entstehende Linie etwas neben die bei der ersten Aufnahme erzeugte zu liegen kommen und zwar kann man es durch Einstellen des Winkels auf dem Teilkreis, welcher die Plattenverstellung zu messen erlaubt, erreichen, daß der Abstand zwischen den zusammengehörigen Linien etwa 1—3 mm beträgt. Die übrigen Linien liegen spiegelbildlich zur Mitte des Bildes, wie dies Fig. 5 der Tafel I zeigt.

Dieser Abstand läßt sich sehr genau ausmessen und liefert mit Hilfe des gemessenen Abstandes Kristall—Platte den Winkelabstand zwischen den zusammengehörigen Linien, die eigentlich zusammenfallen sollten. Mit Hilfe dieses Winkels korrigiert man die auf dem Teilkreis abgelesene Größe und erhält dann den in die BRAGGsche Beziehung einzusetzenden Glanzwinkel ϑ. Während die Kristalldrehung hier nur beiläufige Ablesung gestatten muß und am besten überhaupt mit Hilfe des Leuchtschirms erfolgt, muß die Drehung der photographischen Platte genau gemessen werden können [41].

Ein anderes Prinzip, das ebenfalls sehr genau Wellenlängen im Gebiet von 0,4—1,5 zu messen gestattet, ist in Fig. 168 schematisch dargestellt. Zwei hintereinander gestellte Spalten S_1 und S_2 blenden aus der zu untersuchenden Strahlung ein feines Bündel aus, das auf den drehbaren Kristall K fällt, wo es einmal nach B, das andere Mal nach B' reflektiert wird. Die Platte selbst ist auf dem Schlitten einer Teilmaschine verschiebbar; sie wird in die Lage AA' gebracht und die Aufnahme dann wiederholt. Man kann aus der genau bekannten

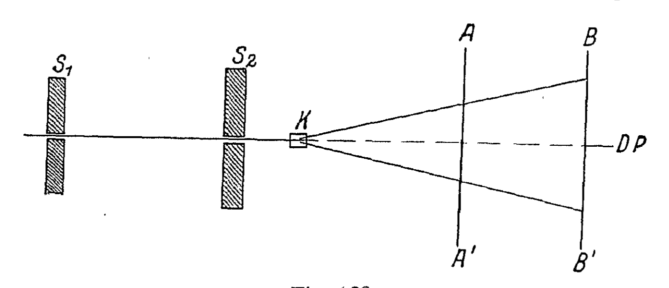


Fig. 168.
Spektroskopisches Verfahren nach UHLER und COOKSEY.

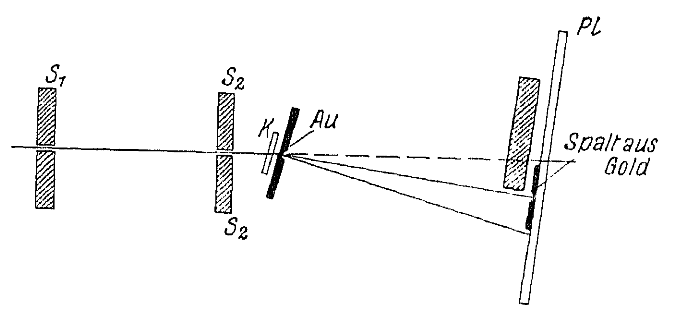


Fig. 169.
Spektrograph für kurze Wellenlängen nach SIEGBAHN.

Parallelverschiebung AB der Platte und aus dem Abstand der in den beiden verschiedenen Entfernungen aufgenommenen Linien den Reflexionswinkel recht genau bestimmen [42].

Wenn man sehr harte Strahlungen analysieren will, sind die Ablenkungswinkel sehr klein, so daß häufig die Abstände der bei beiderseitiger Reflexion entstehenden Spektrallinien klein sind. Man kann dann durch direkte Vermessung dieses Abstandes den Ablenkungswinkel $2\,\vartheta$ und mit ihm die Wellenlänge bestimmen, ohne die Platte selbst bewegen zu müssen. Solange nämlich die Entfernung der beiden zu vermessenden Linien auf der Platte klein ist, braucht man nicht zu befürchten, daß durch Unebenheiten oder durch Verwerfungen in der Schicht der wahre Abstand der beiden Linien stark gefälscht wird.

Ein Spektrograph, der nach diesem Prinzip arbeitet, ist als Fig. 169 abgebildet; ein fein ausgeblendetes Bündel, der zu untersuchenden Strahlung fällt

auf den Kristall K so auf, daß die Reflexion nicht an der Oberfläche, sondern vielmehr an einer im Innern gelegenen Netzebenenschar erfolgt. Hinter dem Kristall befindet sich ein sehr enger Spalt aus Gold oder Wolfram, der aus dem reflektierten Strahl ein feines Bündel ausblendet, das an der Rückseite des Spektrographen auf die photographische Platte fällt. Platte, Spalt und Kristall können gemeinsam um eine Achse gedreht werden, welche auf der Papierebene senkrecht steht. Nachdem die Spektrallinie in der gezeichneten Stelle photographiert ist, wird das ganze bewegliche System um die Achse gedreht, bis die Reflexion nach der anderen Seite hin erfolgt, und dann wiederum exponiert. Der Abstand der beiden Linien dient zur Berechnung der Wellenlänge; der nicht zu belichtende Teil der Platte wird in jedem Falle durch einen verschiebbaren Bleischirm abgedeckt. Der ganze Plattenhalter ist in einen dicken Kasten aus Blei eingebaut, um die Verschleierung durch die Streustrahlung möglichst zu vermeiden; die Drehung des Kastens kann an einem genauen Teilkreis abgelesen werden [43].

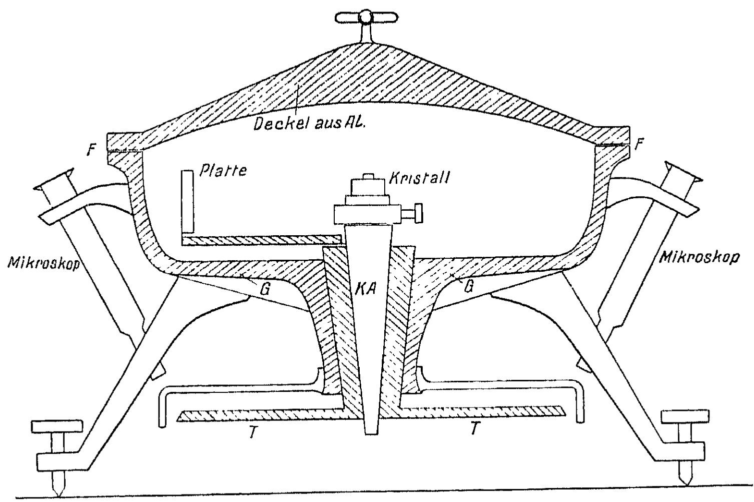


Fig. 170.
Vakuumspektrograph nach M. Siegbahn. F = Flantschschliff; KA = Kristallachse; G = Aluminiumgehäuse; TT = Teilkreis.

Besonders wichtig sind die Spektrometer, welche für das Messen sehr weicher Röntgenstrahlen eingerichtet sind, da die Mehrzahl der bis heute gemessenen Röntgenlinien in einem Gebiet liegt, in welchem eine Aufnahme bei Atmosphärendruck wegen der zu starken Absorption nicht mehr möglich ist. Bereits Moseley benutzte bei seinem ersten grundlegenden Versuchen auf diesem Gebiet einen Vakuumspektrographen und besonders Siegbahn hat in systematischer Weise diesen Apparat immer mehr verbessert, um ihm schließlich die Form zu geben, welche die Fig. 170 zeigt.

Die Anordnung arbeitet nach der Fokussierungsmethode, deren Prinzip bereits auf S. 122 besprochen worden ist. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist es, daß Verwachsungen des Kristalls, die auch bei den besten Kristallen vorkommen, nicht stören, da sie im wesentlichen zur Folge haben, daß der Kristall in Wirklichkeit nicht eine bestimmte Lage, sondern mehrere Lagen repräsentiert. Diese Mannigfaltigkeit kann in dem vorliegenden Fall aber nicht stören, da ja der Kristall während der Aufnahme ohnehin gedreht wird und eine herausgegriffene Wellenlänge bei beliebiger Lage des Kristalls auf alle Fälle an denselben Punkt der Platte gelangt.

Im Verlauf der Drehung wird ein ganzer Spektralbereich auf die Platte abgebildet; seine Größe hängt von dem Divergenzwinkel und von der Größe des Dehnungswinkels ab. Wenn auf diese Weise alle gewünschten Linien auf die Platte gebracht sind, wird, wie dies in Fig. 167 gezeichnet worden ist, sowohl Kristall als auch Platte in die symmetrische Lage gebracht und die Aufnahme wiederholt. Aus den nahe beisammenliegenden korrespondierenden Linien lassen sich dann unter Berücksichtigung des direkt abgelesenen Drehwinkels des Plattenhalters die wahren Ablenkungswinkel berechnen. Während auch hier die Verstellung des Kristalls nur ziemlich roh zu erfolgen braucht, muß der Winkel, um den der Plattenhalter gedreht worden ist, möglichst genau bestimmt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß durch den Boden des Vakuumgefäßes *G* (Fig. 170) zwei konzentrische Schliffe führen, von denen der innere den Kristalltisch trägt, während der äußere mit dem Plattenhalter fest verbunden ist. An diese äußere Achse ist der Präzisionsteilkreis montiert. Die Größe der Drehung wird mit Hilfe von Mikroskopen mit Okularskala gemessen und kann mit einer Mikrometerschraube auf vorgeschriebene Werte eingestellt werden.

Die Fokussierungsmethode verlangt, daß die reflektierende Ebene, hier also die Oberfläche des Kristalls, genau parallel zur Drehachse liegen muß; die Drehachse muß außerdem in dieser Ebene selbst liegen. Dies wird dadurch erreicht, daß als Kristallträger ein Goniometerkopf verwendet wird, der um eine horizontale Achse drehbar ist und außerdem in der Horizontalebene senkrecht zur Drehachse mikrometrisch verschoben werden kann. Eine weitere Bedingung, die bei der Justierung erfüllt werden muß, ist die, daß der Abstand Platte-Drehachse genau gleich dem Abstand Spalt-Drehachse gemacht wird. Hierzu ist der Plattenhalter ebenfalls in der Richtung auf den Kristall zu mikrometrisch verschiebbar.

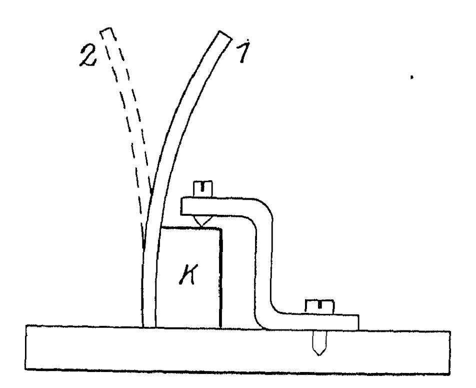


Fig. 171.
Hilfsvorrichtung für die Kristalljustierung nach M. SIEGBAHN.

Die genaue Einstellung der reflektierenden Ebene parallel der Drehachse erreicht man am besten auf folgendem Weg. Man klebt, wie dies die Fig. 171 schematisch zeigt, an den reflektierenden Kristall einen kleinen planparallelen Glasstreifen an und stellt mit Skala und Fernrohr mit Hilfe der an den Kristallträger angebrachten Neigungsvorrichtung die reflektierende Ebene der Drehachse parallel. Recht vorteilhaft ist es auch, wenn man sich den Kristallträger so bauen läßt, daß er einem zur Verfügung stehenden Reflexionsgoniometer angepaßt ist. Man kann dann die Justierung des Kristalls mit Hilfe der dort befindlichen Signale vornehmen, was insofern genauer sein kann, als der Glasstreifen, welchen man zur Justierung benutzt, niemals ganz eben ist. Um diesen letzteren Fehler auszuschalten, nimmt man bei dieser Art der Justierung stets die Mittellage aus den in der Fig. 171 übertrieben gezeichneten Lagen 1 und 2, welche im Falle sehr starker Krümmung des Glasstreifens eintreten würden.

Zur genauen Einstellung der Kristallebene in die Drehachse selbst ist auf dem Kristalldrehtisch ein von SIEGBAHN angegebener kleiner Hilfsapparat angebracht. Er besteht aus einer mikrometrisch verschiebbaren Elfenbein- oder Galalithspitze, die mit Hilfe eines Mikroskops beobachtet werden kann. Man bringt diese Spitze in die Drehachse und kontrolliert unter dem Mikroskop durch Umdrehung um 360 Grade, daß die Spitze auch wirklich genau in der Drehachse

liegt. Dann schiebt man mit der an dem Goniometerkopf befindlichen Feinverstellungsschraube den Kristall, der bisher ein wenig zurückgezogen war, so lange vor, bis er mit der Spitze gerade in Berührung kommt. Dieser Moment läßt sich im Mikroskop sehr scharf feststellen. Man kann auf diese Weise die Kristallfläche mit einer Genauigkeit von 0,001 mm in die Drehachse einstellen.

Kristallhalter und Plattenträger sind in einer flachen zylindrischen Schachtel aus Aluminiumguß eingeschlossen, durch deren Boden die Achsen zu den Teilkreisen herausführen. Dieses Vakuumgefäß muß man stets gut mit Picein oder einem anderen Dichtungsmittel ausgießen, da es fast immer vorkommt, daß die Wand des Gußmaterials an sich nicht ganz dicht ist. Der obere Rand des Aluminiumtopfes ist zu einem breiten Flanschschliff ausgearbeitet, auf welchem der Deckel — ebenfalls ein Aluminiumgußstück — aufgesetzt und mit Ramsayfett vakuumdicht abgeschlossen werden kann. Die Evakuierung dieses Spektrographen erfolgt am besten durch eine raschsaugende Ölkapselpumpe, die bis auf etwa $^1/_{100}$ mm Druck evakuiert. Durch ein an den Spektrographen angeschlossenes abgekürztes Manometer hat man es in der Hand, nach Abschalten der Pumpe die Dichtigkeit der Anlage zu prüfen und im Falle des Vorhandenseins kleiner Undichtigkeiten durch gelegentliches Wiederauspumpen das für die Aufnahme gewünschte Vakuum im Innern des Aufnahmegefäßes aufrecht zu erhalten.

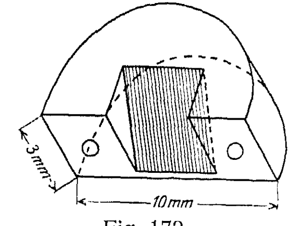


Fig. 172.
Stahlspalt nach SIEGBAHN.

Die Röntgenstrahlen treten durch einen Stahlspalt in den Vakuumraum ein, welcher in Fig. 172 schematisch abgebildet ist. Er besteht aus zwei keilförmigen Stahlbacken, die mit Hilfe eines kleinen Schräubchens verstellbar sind. Dadurch, daß man Aluminiumfolien von bestimmter Dicke zwischen die Backen schiebt und sie dann feststellt, kann man beliebige Spaltbreiten erreichen. Im allgemeinen wird man sich mit 0,01—0,02 mm begnügen können. Der vakuumdichte Abschluß des Spaltes nach außen erfolgt am besten durch eine an ihn angedrückte ganz dünne Aluminiumfolie, welche mit ein wenig Fett angeklebt wird. Bei ganz weichen Strahlen ist aber der Absorptionskoeffizient von Aluminium bereits viel zu groß und man muß zu anderem Material greifen. Die folgende Tabelle 43 gibt eine Aufzählung der zu diesem Zweck geeigneten Materialien nebst Angaben über die geringste Dicke, in welcher man sie noch ohne wesentliche Schwierigkeiten erhalten kann.

Tabelle 43.

Material	Ordnungszahl des schwersten wirksamen Elementes	Erreichbare Minimaldicken in cm
Aluminium	13	0,001—0,0008
Goldschlägerhaut	8	etwa 0,003
Azetylzellulose	8	0,008—0,005
Nitrozellulose	8	0,003—0,001
Cellophan	8	etwa 0,003
Glas oder Quarz	14	0,004—0,002
Nickel	27	etwa 10^{-4}—10^{-5}

Von diesen zeichnen sich besonders Nitrocellulosefilme durch ihre geringe Dicke und durch ihre Gasundurchlässigkeit aus; sie sind wohl eines der geeignetsten Materialien, wenn es sich um die Spektroskopie ganz weicher Strahlen handelt. Genau gegenüber dem Spalt befindet sich in dem Aluminiumkasten ein Loch, das man mit einer mittelstarken Aluminiumfolie verschließt und das die Beobachtung des direkten Strahles gestatten soll,

Als Röntgenstrahlquelle kann man jedes beliebige Röntgenrohr mit leicht auswechselbarer Antikathode verwenden und so vor dem Spalt justieren, daß die verwendete Strahlung durch ihn hindurch auf den Kristall fällt. Es ist besonders empfehlenswert, hierbei mit dem Brennfleck möglichst nahe an den Spalt heranzugehen und ein Röntgenrohr zu benutzen, das direkt an den Aluminiumkasten angeschraubt werden kann und dessen Vakuum entweder überhaupt mit dem des Aufnahmekasten kommuniziert oder bloß durch den oben beschriebenen Spalt mit der ganz feinen Folie getrennt ist. Ein derartiges Rohr ist von SIEGBAHN konstruiert worden; es ist in Fig. 112 auf S. 97 schematisch abgebildet [44].

Bei der Konstruktion solcher speziell für spektroskopische Zwecke dienender Rohre, für welche von verschiedenen Autoren verschiedene voneinander etwas abweichende Modelle angegeben wurden, sind neben den im ersten Abschnitt erwähnten allgemeinen Vorschriften noch folgende speziellen Gesichtspunkte besonders maßgebend.

1. Die Antikathode soll möglichst nahe an den Spalt herangebracht werden können, soll sehr gut kühlbar und leicht auszuwechseln sein. Man fertigt sie womöglich so an, daß ihr vorderster Teil einen mehrkantigen Pyramidenstumpf darstellt, so daß man durch Drehen immer je eine andere Seite, von denen jede eine der zu untersuchenden Substanzen trägt, durch die Kathodenstrahlen anregen kann. Die Flächen, auf welche die zu untersuchenden Substanzen gebracht werden sollen, rauht man am besten durch Einschneiden mit einer feinen Laubsäge auf und schmiert dann die pulverförmige Substanz mit Graphit und irgendeinem Bindemittel gemischt in die hierbei entstehenden Rillen. Um die Antikathode leicht auswechseln zu können, ist sie mit einem langen, gut dichtenden Schliff eingeführt, der ziemlich weit von allen sich erwärmenden Rohrteilen entfernt ist und daher mit weichem Ramsayfett oder Picein gedichtet werden kann. Die Isolation wird durch ein Glas- oder Porzellanrohr vermittelt, welches dieser Schliff trägt und an dessen Ende der Antikathodenstab ein für allemal vakuumdicht befestigt wird.

2. Es ist sehr zu empfehlen, in dem Rohr irgendwo ein kleines Glasfenster so anzubringen, daß man den Brennfleck der Antikathode beobachten kann, um stets zu wissen, wieviel der zu untersuchenden Substanz sich noch auf ihm befindet, bzw. ob bestimmte Stellen besonders stark ins Glühen geraten.

3. Bei der Konstruktion der Kathode ist es wichtig, den Glühdraht möglichst rasch auswechseln zu können, da er bei chemischen Analysen durch die von den Antikathodenmaterialien abgegebenen Gase ziemlich rasch zerstört wird. Man kann ihn daher ebenfalls mit Hilfe eines gut sitzenden Schliffes in das Rohr einführen, so daß beim Herausnehmen die Dichtungsarbeit nur wenige Minuten dauert. Als Glühdraht selbst eignen sich sehr gut die von der Industrie für Automobilscheinwerfer hergestellten sehr engen und gleichmäßig gewundenen Wolframspiralen, die man ganz billig in beliebiger Länge bekommt und sich in Teile von der gewünschten Länge zerschneiden kann. Durch Erwärmen lassen sich die gewundenen Enden leicht so aufbiegen, daß man sie in die Haltevorrichtung bequem einführen kann. Will man besonders schnell arbeiten, so ist es empfehlenswert, zwei genau gleiche Schliffe für die Kathode bereitzuhalten. Brennt der Glühdraht durch, so läßt man Luft in die Röhre, erwärmt den Kathodenschliff ein wenig, zieht die zerstörte Kathode heraus und setzt die neue bereitgehaltene, welche man inzwischen in einem gewöhnlichen Vakuumexsikkator durch sanftes Erhitzen entgast hat, sofort ein. Hierdurch dauert das Auswechseln des Glühdrahtes nur wenige Minuten und die Aufnahme kann nach einigen weiteren Minuten Entgasung meist vorgesetzt werden, besonders dann, wenn es sich um weiche Strahlungen handelt.

4. Die Rohrwandungen selbst müssen sehr gut gekühlt und völlig vakuumdicht sein. Man verwendet daher möglichst geschmiedete und nicht gegossene Teile hierfür. Ebenso ist es gut, möglichst wenig Weichlotstellen und möglichst wenig Kittungen am Rohr zu haben. Die nicht zu vermeidenden Kittstellen legt man möglichst weit vom Glühdraht und vom Antikathodenbrennfleck entfernt. Man kann dies bei den drei Kittstellen, welche die Abdichtung der Kathode, der Antikathode und des Glasfensters besorgen, leicht tun, während die Kittstelle, die den Spalt abdichtet, recht nahe an dem Antikathodenbrennfleck sein wird. Es ist daher besonders zweckmäßig, an dieser Stelle möglichst wenig Dichtungsmittel zu verwenden, was dann zulässig ist, wenn das Rohr direkt mit Hilfe eines Schliffes an die Wand des Spektrographengefäßes befestigt werden kann, so daß die Dichtung des Spaltes bloß das extreme Hochvakuum des Rohres gegen das Mittelvakuum des Aufnahmegefäßes abzuschließen braucht. Diese Dichtung erfolgt dann durch eine der früher erwähnten Folien, welche man mit ein wenig Vakuumfett an den Stahlspalt anklebt [45].

Man kann an Stelle eines Elektronenrohrs natürlich ebensogut ein Ionenrohr von entsprechender Konstruktion verwenden und hat dabei den kleinen Vorteil, daß das Auswechseln des Glühdrahtes nicht in Frage kommt. Bei geringen Spannungen wird aber die Strahlungsausbeute infolge der geringen Konzentration des Kathodenstrahles nicht so gut, wie dies bei einem Elektronenrohr der Fall ist. Verwendet man die letzteren, so muß man darauf achten, daß nicht das vom Glühdraht ausgehende natürliche Licht durch die im allgemeinen durchsichtige Folie hindurch die Platte schwärzt. Man färbt, um dies zu verhindern, die Folie am besten mit einem roten Farbstoff so stark, daß die chemische Wirkung der durchgehenden Lichtstrahlen auf die Platte nicht mehr in Frage kommt.

Diese allgemeinen Angaben mögen genügen, um klar zu machen, worauf beim Aufbau einer spektroskopischen Apparatur in erster Linie Rücksicht zu nehmen ist. Diese Gesichtspunkte lassen noch viele Freiheiten übrig, die man dazu benutzen kann, die Apparatur noch anderen vorliegenden Nebenbedingungen besonders anzupassen, wie dies von verschiedenen Seiten getan worden ist.

Jedenfalls kann man heute erfolgreich den Standpunkt vertreten, daß die röntgenspektroskopische Methode, wenn man nicht Präzissionsmessungen machen will, keinerlei experimentelle Schwierigkeiten mehr bietet, die nicht von einem halbwegs gewandten Experimentator leicht überwunden werden könnten. Ist eine derartige Apparatur einmal aufgestellt, so verlangt sie wenig Wartung, kann beliebig lange außer Betrieb stehen gelassen werden und ist im Bedarfsfalle stets innerhalb eines halben Tages betriebsfertig. Durch diesen Stand der Dinge scheint die Möglichkeit gegeben, röntgenspektroskopische Apparate nicht nur in physikalischen Laboratorien für die reine Erforschung der Röntgenspektren zu verwenden, sondern auch in chemischen Laboratorien mit Erfolg als Hilfsmittel für die chemische qualitative und quantitative Analyse heranzuziehen. In speziellen Fällen werden hierbei die angegebenen allgemeinen Gesichtspunkte noch durch weitere wichtige Vorschriften ergänzt werden müssen, bezüglich derer auf die Originalliteratur verwiesen werden kann, die in der Note [45] zusammengestellt ist.

8. Die qualitative und quantitative chemische Analyse mit Röntgenstrahlen.

A. Analyse mit Hilfe der Emissionslinien.

Die ideale Einfachheit der Röntgenspektren und die Tatsache, daß die Lage der Linien von der Art der chemischen Bindung weitgehend unabhängig ist [46], ermöglichen eine Verwendung der Röntgenspektroskopie zur qualitativen chemischen Analyse, eine Möglichkeit, die bereits bald nach der Entdeckung der Röntgenspektren in die Tat umgesetzt wurde und sich besonders bei der Entdeckung der drei neuen Elemente Masurium, Hafnium und Rhenium trefflich bewährt hat.

Aus dem vorangegangenem Kapitel ist die Art des Vorgehens unmittelbar zu entnehmen. Man bringt die zu untersuchende Substanz auf eine Antikathode und spektroskopiert das von ihr ausgehende Röntgenlicht mit Hilfe eines der beschriebenen Apparate. Die Vermessung der Ablenkungswinkel der fraglichen Linie erfolgt dann meist in bezug auf irgendeine feste Bezugslinie, welche von der Antikathode selbst stammt oder von einer Substanz, die aus eben diesem Grunde der zu untersuchenden beigemischt worden war. Die erhaltenen Wellenlängen liefern dann, wenn ihre Zahl groß genug ist, in eindeutiger Weise die in der untersuchten Substanz vorhandenen Elemente.

Wenn nur ganz wenige Linien gefunden sind, kann diese Aufgabe allerdings recht schwierig sein, da es besonders in den L-Serien Linien verschiedener Elemente gibt, die recht nahe zusammenfallen. Es hängt also in diesem Falle die Sicherheit der Bestimmung vom Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrographen ab. Sind aber sehr viele Linien da, oder arbeitet man mit den wesentlich einfacher gebauten K-Serien, so ist die qualitative Analyse von großer Sicherheit. Sie bezieht sie allerdings nur auf solche Stoffe, deren K-, L- oder M-Serie im Bereich der Röntgenspektren liegen; sehr leichte Elemente entziehen sich dieser Art der qualitativen Feststellung.

Größeren Schwierigkeiten begegnet die Durchführung einer quantitativen Analyse mit Hilfe der Röntgenspektren. Während nämlich zur qualitativen Analyse nur die sehr sicher durchzuführende Vermessung der Lage der Spektrallinien nötig ist, muß man bei der quantitativen Analyse auch ihre Intensität quantitativ berücksichtigen. Dies ist eine recht schwierige Aufgabe, deren Ergebnis durch eine Reihe von Fehlerquellen gefälscht werden kann. Denn die Intensität einer Emissionslinie ist von den verschiedensten Faktoren abhängig, deren Einfluß berücksichtigt werden muß, wenn man aus diesen Intensitäten quantitative Schlüsse ziehen will [47].

1. Wenn V_0 die Anregungsspannung einer bestimmten Linie ist, so ist ihre Intensität bei der erregenden Spannung V gegeben durch

$$J = \text{const}\,(V - V_0)^{7/2} \tag{22}$$

Linien mit verschiedener Anregungsspannung, also Linien von stark verschiedenen Wellenlängen können bei konstant gehaltener Röhrenspannung überhaupt nicht dieselbe Intensität geben, sondern müssen nach Gleichung (22) aufeinander umgerechnet werden, wobei man im Auge behalten muß, daß diese

Gleichung keineswegs exakt gilt, sondern nur bei nicht allzu großen Werten von $(V - V_0)$ eine richtige Wiedergabe der tatsächlichen Verhältnisse liefert. Daraus folgt: Quantitativ vergleichen kann man nur die Intensität von Linien, deren Anregungsspannungen nicht zu weit voneinander liegen.

2. Auch aus einem anderen Grunde erscheint es sehr geboten, stets nur nahe beisammenliegende Wellenlängen miteinander zu vergleichen. Man kennt nicht quantitativ das Gesetz, nach welchem die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte von der Wellenlänge abhängt. Ebensowenig kennt man die Abhängigkeit der ionisierenden Wirkung von Röntgenstrahlen von der Wellenlänge, sondern man weiß nur, daß nahe beisammenliegende Wellenlängen sowohl photographisch als auch ionometrisch sehr ähnlich wirken, wenn nicht zufällig die Absorptionskante eines in der photographischen Schicht oder in der Gasfüllung der Ionisationskammer vorkommenden Elementes zwischen den bezüglich ihrer Intensität zu vergleichenden Wellenlängen liegt.

Man weiß auch nicht, wie das Reflexionsvermögen eines gegebenen Spektrometerkristalls von der Wellenlänge des reflektierten Lichtes abhängt, hat aber auch hier experimentelle und theoretische Gründe dafür, daß nahe beisammenliegende Wellenlängen von den meist als Spektrometerkristalle verwendeten Kochsalz-, Calcit- oder Gipskristallen gleich stark reflektiert werden.

3. Vergleicht man nahe beisammenliegende Linien verschiedener Serien, z. B. die Kupfer-K-Linien mit den Wolfram-L-Linien, so hat man zu bedenken, daß die Linien der L-Serie auch auf die Überschreitung der K-Anregungsspannung des betreffenden Elements reagieren, da jede Emission der $K\alpha$-Linien immer auch die Emission einer L-Linie zur Folge hat.

4. Die Anregungsverhältnisse werden auch dadurch kompliziert, daß nicht nur die auftreffenden Kathodenstrahlen Anlaß zur charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung geben, sondern auch die in den verschiedenen Bestandteilen der Antikathode entstehenden Röntgenstrahlen in den anderen Teilen der Antikathode absorbiert werden und Fluoreszenzstrahlung ergeben. So würde z. B. eine aus Kupfer und Eisen bestehende Antikathode aus den Intensitäten der K-Linien auf mehr Eisen schließen lassen, als in der Tat vorhanden ist, denn die in einem Kupferatom durch Elektronenanregung entstehende K-Strahlung wird vom Eisen selektiv absorbiert und gibt Anlaß zur Eisenfluoreszenzstrahlung. Es wird also bereits sehr viel Kupferstrahlung in der Antikathode selbst in Eisenstrahlung umgesetzt.

5. Neben den verschiedenen Anregungsverhältnissen muß man auch die verschiedenen Absorptionsverhältnisse in Betracht ziehen. Die verschiedene Absorption der einzelnen Wellenlängen in der Antikathode hat zur Folge, daß harte Linien meist an Intensität gewinnen und daher die Gewichtsanteile des betreffenden schweren Elements überschätzt werden. Besonders berücksichtigen muß man auch diesen Einfluß wieder dann, wenn es sich um selektive Absorption handelt, was beim Arbeiten mit den K-Serien dann eintritt, wenn die zu vergleichenden Elemente im periodischen System nahe beisammen stehen, also gerade dann, wenn man, wie in den Punkten 1. und 2. erwähnt, nahe beisammenliegende Wellenlängen vergleicht. Noch komplizierter sind die Verhältnisse, wenn man L-Serien miteinander vergleicht, da hier pro Element nicht eine, sondern drei Absorptionskanten in Frage kommen.

6. Die Verhältnisse auf der emittierenden Antikathode sind auch dadurch verwickelt, daß sich während der Expositionszeit die Mengenverhältnisse der verschiedenen Bestandteile durch verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeit der Elemente bzw. ihrer Verbindungen ändern können. Die flüchtigeren Anteile erfahren während der Exposition eine Verkleinerung ihrer Menge, wenn die Be-

lastung so groß ist, daß beträchtliche Erwärmungen auftreten. Die ihnen entsprechenden Spektrallinien erscheinen dann zu schwach.

7. Sind die Mengenverhältnisse der zu vergleichenden Substanzen sehr verschieden, hat man also z. B. Verunreinigungen quantitativ zu bestimmen, so ist es oft schwer, die Belichtungszeit so einzurichten, daß die Schwärzungen auf der Platte noch proportional den Intensitäten sind, denn der lineare Teil des Schwärzungsgesetzes ist nicht sehr lang. Die Fig. 173 zeigt die Schwärzungskurve einer Agfa-Röntgenplatte, welche mit *Co-Kα*-Strahlung belichtet worden war. Man sieht, daß dann, wenn das Verhältnis der zu vergleichenden Intensitäten 20 übersteigt, keine Proportionalität mehr vorhanden ist und daher eine Vergleichung der Schwärzungen nicht ohne weiteres eine Vergleichung der Intensitäten ermöglicht.

In jedem einzelnen Fall muß man also auf alle hier angeführten Punkte Rücksicht nehmen, was zunächst schwierig erscheint, aber recht häufig doch gut durchzuführen ist. Will man z. B. kleine Mengen von Eisen neben Kupfer nachweisen, so nimmt man zunächst die zu untersuchende Probe auf. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden *Kα*-Linien wird man einen groben Anhaltspunkt für das Verhältnis der Mengen gewinnen, welches aber noch durch mancherlei Nebenumstände gefälscht ist.

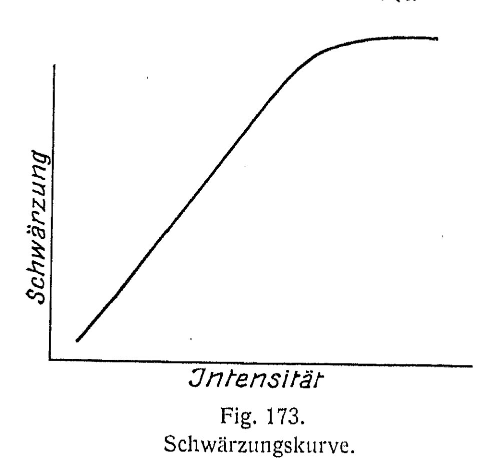


Fig. 173.
Schwärzungskurve.

Man erhält z. B. ein Intensitätsverhältnis Kupfer zu Eisen 10 : 1. Nun stellt man sich durch Auswägen ein Gemenge von 90% Cu und 10% Fe her und spektroskopiert dieses. Man wird darin wiederum irgendein Intensitätsverhältnis Kupfer zu Eisen finden, z. B. 8 : 1. Dieses ist das für das künstlich hergestellte Mischungsverhältnis maßgebende Intensitätsverhältnis, welches experimentell festgestellt und mit keiner weiteren Fehlerquelle mehr behaftet ist. Auf diese Standardzahl hat man nun die bei der Aufnahme der gegebenen Probe gefundenen Zahlen umzurechnen und wird hierbei um so weniger Gefahr laufen, getäuscht zu werden, je näher das Mengenverhältnis der gemischten Probe dem der gegebenen Substanz gleichkommt.

In ähnlicher Weise kann man sehr häufig durch geeignete Vergleichsaufnahmen die erwähnten Fehlerquellen weitgehend beseitigen; am schwersten geht es dann, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen (kleiner als 0,1%) einer Verunreinigung quantitativ zu bestimmen, da die ihnen zugehörigen Intensitäten dann nicht mehr in den Linearitätsbereich der Schwärzungskurve hineinfallen. In solchen Fällen kann man sich dadurch helfen, daß man das Spektrum entweder ionometrisch aufnimmt oder diejenigen Teile der Platte, auf welche die starke Linie der Hauptsubstanz gelangt, durch Aluminiumblech so weit abschirmt, daß diese Intensität in einem konstanten Verhältnis geschwächt wird und in dieselbe Größenordnung gelangt wie die zu messende Intensität der Verunreinigung.

Handelt es sich nicht um genaue Bestimmungen, so kann man auch ohne besondere Vergleichsaufnahmen schon gewisse Schlüsse auf das Mengenverhältnis der auf der Antikathode befindlichen Elemente ziehen, wenn man die verschiedenen Fehlerquellen wenigstens annähernd ausschaltet. Hierfür sind die folgenden Regeln wichtig:

1. Man vergleicht nicht Linien verschiedener Serien miteinander und auch Linien derselben Serie nur dann, wenn sie nicht zu weit auseinanderliegen.

2. Man vermeidet den Vergleich von Linien, welche diesseits oder jenseits der Brom- und Silberabsorptionskante liegen bzw. dies- oder jenseits einer Kante der Gasfüllung der Ionisationskammer.

3. Man wählt als Antikathodenmaterial Aluminium, so daß die Eigenstrahlung keine Wirkung ausübt.

4. Man führt die zu untersuchenden Stoffe in hitzebeständige Form über.

5. Man verdünnt die Analysensubstanz stark mit irgendeinem indifferenten Medium, damit die gegenseitige Absorptions- und Anregungswirkung herabgesetzt wird.

Unter Beachtung aller dieser Umstände ist es ganz wohl möglich, über die quantitative Zusammensetzung eines Gemenges von Stoffen Aufschluß zu erhalten und es ist wohl zu erwarten, daß speziell in solchen Gebieten des periodischen Systems, in welchen die rein chemischen Methoden sehr schwierig werden, z. B. bei den seltenen Erden, die quantitative Analyse durch Röntgenspektroskopie als wertvolle methodische Erweiterung steigende Verwendung finden wird.

B. Die Absorptionsanalyse.

Wenn man den zu untersuchenden Stoff zwischen die Antikathode der Röntgenröhre und den spektroskopierenden Kristall schaltet und mit weißem Röntgenlicht bestrahlt, so wird die hindurchtretende Strahlung in bestimmter Weise absorbiert werden. Es entsteht nun die Frage, ob man aus der Art der Absorption Schlüsse auf die Menge einer bestimmten Substanz in dem zu untersuchenden Gemische ziehen kann [48]. Wenn P Gramm die Menge des Gemisches ist, das von einem Strahlenbündel von 1 qcm Querschnitt beleuchtet wird und x Gramm die Menge des in dem Stoff enthaltenen, zu bestimmenden Elementes darstellt, so kann man sich die Absorptionswirkung der gesamten Substanz in zwei Teile zerlegt denken:

1. Die Wirkung der Atome des zu bestimmenden Elementes: $e^{-\frac{\mu}{\varrho}\cdot x}$, wenn $\frac{\mu}{\varrho}$ der Massenabsorptionskoeffizient der betreffenden Substanz ist.

2. Die Wirkung der Atome aller übrigen vorhandenen Elemente:

$$\sum_i e^{-\frac{\mu_i}{\varrho_i} p_i};$$

hierin ist $\frac{\mu_i}{\varrho_i}$ der Massenabsorptionskoeffizient der i-ten Atomart, p_i ihre Menge.

Die Darstellung kann man ersetzen durch

$$\sum_i e^{-\frac{\mu_i}{\varrho_i} p_i} = e^{-(P-x)\frac{\mu'}{\varrho'}}$$

und definiert hierdurch einen mittleren Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu'}{\varrho'}$ und eine mittlere Dichte ϱ' für alle übrigen in der Probe enthaltenen Stoffe.

Betrachtet man nun die Intensität einer Wellenlänge λ_1, welche ein wenig größer ist als die Wellenlänge der Absorptionskante des zu bestimmenden Elementes und eine Wellenlänge λ_2, welche ein wenig kleiner ist als diese Absorptionskante und bezeichnet die gemessenen Intensitäten mit

i_1 vor dem Einschalten des Stoffes; für $\lambda > \lambda_{\text{abs.}}$,
i_2 ,, ,, ,, ,, ,, ; für $\lambda < \lambda_{\text{abs.}}$,
J_1 nach dem Einschalten des Stoffes; für $\lambda > \lambda_{\text{abs.}}$,
J_2 ,, ,, ,, ,, ,, ; für $\lambda < \lambda_{\text{abs.}}$,

so erhält man die Beziehungen

$$J_1 = i_1 \cdot e^{-x\frac{\mu_1}{\varrho}} e^{-(P-x)\frac{\mu_1'}{\varrho'}},$$

$$J_2 = i_2 \cdot e^{-x\frac{\mu_2}{\varrho}} e^{-(P-x)\frac{\mu_2'}{\varrho'}}.$$

Dies sind also die Intensitäten, welche knapp rechts und knapp links der Absorptionskante des fraglichen Elementes gemessen werden. Je näher man mit λ_1 und λ_2 an $\lambda_{\text{abs.}}$ herangeht, mit um so größerer Genauigkeit gilt

$$i_1 = i_2.$$

Da ferner in dem verwendeten kontinuierlichen Spektrum schließlich die beiden sehr nahe benachbarten Wellenlängen λ_1 und λ_2 zusammenfallen und an Intensität und Absorbierbarkeit einander jedenfalls sehr ähnlich werden, gilt auch

$$\frac{\mu_1'}{\varrho'} = \frac{\mu_2'}{\varrho'},$$

die mittleren Absorptionskoeffizienten aller übrigen Stoffe werden einander also ebenfalls praktisch gleich.

Daraus folgt:

$$\frac{J_2}{J_1} = e^{-\left(\frac{\mu_2}{\varrho} - \frac{\mu_1}{\varrho}\right)x},$$

$$\frac{J_2}{J_1} = e^{-cx}.$$

Da man auf photographischem oder ionometrischem Wege J_1 und J_2 messen kann, läßt sich bei bekanntem c die Größe x berechnen, d. h., man kennt dann die Menge des im Strahlengang befindlichen Elementes pro cm². Die Konstante c läßt sich für jedes Element ein für allemal bestimmen, indem man sich eine Menge herstellt, welche 1 g des zu bestimmenden Elementes pro cm² enthält. c ist ein Maß für den Absorptionssprung, der beim Überschreiten der Kante des Elementes eintritt, wenn 1 g auf 1 cm² ausgebreitet ist.

Die folgende Tabelle enthält für eine Reihe von Elementen diese charakteristischen c.

Tabelle 44.

c-Werte für die K-Absorptionskanten nach R. GLOCKER und FROHNMEYER.

Element	Verwendete Form	Ordnungszahl	c	
			experimentell	theoretisch
Mo	Ammonmolybdatlösung	42	69	73
Ag	Folie	47	45	51
Sn	Folie bzw. $SnCl_4$	50	34	—
Sb	Brechweinsteinlösung	51	31	—
Ba	$BaCl_2$	56	24	26,7
Ce	Cerchloridlösung	58	22,5	—
Wo	WoO_2	74	8	—
Pb	$Pb(NO_3)_2$	82	5,7	6,1
Th	$Th(NO_3)_2$	90	3,2	4,3

Man sieht aus ihr, daß bei schweren Elementen diese Konstante immer kleiner wird, was seinen Grund darin hat, daß die Ausdrücke $\frac{\mu_1}{\varrho}$ und $\frac{\mu_2}{\varrho}$ infolge

der zunehmenden Härte der K-Kanten immer abnehmen. Es ist nämlich

$$\nu_{K\text{abs.}} = \frac{c}{\lambda_{K\text{abs.}}} = \text{prop. } Z^2$$

und

$$\frac{\mu}{\varrho} = C \cdot \lambda^3 \cdot Z^4 ,$$

also

$$\frac{\mu}{\varrho} = \text{prop. } \lambda_{\text{abs.}} ,$$

d. h., die Größe von $\frac{\mu}{\varrho}$ nimmt mit steigender Ordnungszahl proportional der K-Absorptionswellenlänge des zu untersuchenden Elementes ab. Daher werden die Absorptionssprünge immer kleiner und auch die pro cm² nötigen Minimalmengen, welche gerade noch die Feststellung eines Elementes auf diesem Wege gestatten, nehmen mit der Ordnungszahl ab. In der Tabelle 45 sind einige diesbezügliche Zahlen gegeben.

Tabelle 45.

Mindestmengen in mg/cm² zur Erzeugung eines eben noch merklichen Absorptionssprunges.

Mo	0,7	Sb	1,6	Wo	6,3
Ag	1,1	Ba	2,1	Pb	9,0
Sn	1,5	Ce	2,2	Th	16,0

Man kann natürlich bei hochatomigen Elementen an Stelle der K-Kanten die L-Absorptionskanten heranziehen, um die durch die geringen c-Werte begrenzte Anwendbarkeit dieser Methode zu erweitern.

Bei der praktischen Durchführung hat man darauf zu achten, daß nicht monochromatische Linien des Antikathodenmetalls das Ergebnis fälschen; der Scheitelwert der Röhrenspannung muß außerdem so gewählt sein, daß nicht in dem zu photometrierenden Gebiete eine Überlagerung durch das Bremsspektrum in 2. Ordnung erfolgen kann.

Diese Methode wird immer dann recht zu empfehlen sein, wenn man ein schweratomiges Element nachzuweisen hat, welches in Gemeinschaft mit mehreren leichtatomigen Elementen vorkommt; sie hat den Vorteil, daß die Analysensubstanz in Lösung oder auch in Form eines feinen Pulvers verwendet werden kann und daß nur ganz geringe Mengen zur Durchführung einer Analyse nötig sind.

Aus der Röntgenspektroskopie ergeben sich also als unmittelbar praktisch anwendbare Methoden:

Die Feststellung der Wertigkeitsstufe gewisser Elemente in ihren Verbindungen.

Die qualitative chemische Analyse und

Die quantitative chemische Analyse.

III. Abschnitt.

Die Kristallstrukturanalyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen.

Das Studium der spektralen Zusammensetzung eines gegebenen Röntgenstrahles durch einen bekannten Kristall hat, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, zu chemisch außerordentlich weittragenden Ergebnissen geführt. Die Röntgenspektren in ihrer idealen Einfachheit haben das periodische System durch die Ordnungszahlen in ganz neuem Licht erscheinen lassen: Die Zahl und Anordnung der chemischen Elemente ist durch ihre Kenntnis heute festgelegt. Neben dieser Erweiterung unserer Erkenntnis über die Natur des Atominneren und die hierdurch mögliche Systematik der Elemente, hat aber die Spektroskopie der Röntgenstrahlen auch Methoden entwickelt, welche praktisch analytischen Wert besitzen: Die qualitative und quantitative chemische Analyse mit Hilfe der Emissions- und Absorptionsspektren und die Möglichkeit, durch Präzisionsmessungen der Absorptionskanten Schlüsse auf die Wertigkeitsstufe eines Elementes in einer bestimmten Verbindung zu ziehen.

In dem vorliegenden Abschnitt soll dargestellt werden, wie auch die andere an die LAUEsche Entdeckung anknüpfende Forschungsrichtung — die Untersuchung unbekannter Kristalle mit bekannten Röntgenstrahlen — sowohl theoretische wie praktische Ergebnisse zutage gefördert hat. Die kinetische Theorie des Festkörpers, deren Ausbau seit dem Bestehen der kinetischen Gastheorie stets das Bestreben der Atomistiker war, ist lange Zeit hindurch über spezielle Ansätze nicht hinausgekommen, da ein die Verhältnisse im Festkörper glücklich idealisierendes kinetisches Modell nicht vorlag. Die Erforschung der Kristallstrukturen mit Röntgenstrahlen hat hier Wandel geschaffen. Man kennt heute den Aufbau mancher Kristalle sehr genau und hat mit Erfolg versucht, aus diesem Modell und den Atomeigenschaften die makroskopischen physikalischen Parameter zu berechnen. Wenn es auch noch keineswegs möglich ist, alle Eigenschaften eines Kristalles bloß aus seiner Struktur und den Atomeigenschaften abzuleiten, so bedeuten doch die in der BORNschen Gittertheorie [49] enthaltenen Wege zu einer derartigen Berechnung eine erste Näherung zur Lösung des Problems in dem Sinne, daß sie immer dann Gültigkeit beanspruchen, wenn die bei dem zu beschreibenden physikalischen Vorgang auftretenden Verrückungen der Atome aus ihren Gleichgewichtslagen so klein bleiben, daß die rücktreibenden Kräfte lineare Funktionen dieser Verrückungen sind.

Neben dieser allgemeinen Vertiefung unserer Kenntnis des festen Aggregatzustandes hat aber die Strukturanalyse der Kristalle Methoden entwickelt, welche ebenfalls unmittelbar anwendbare praktisch analytische Bedeutung besitzen. Es sind dies die für den Chemiker wichtigen Möglichkeiten, zu entscheiden, ob ein Stoff in amorpher oder feinkristalliner Form vorliegt, ob er einheitlich ist, oder aus verschiedenen Kristallarten besteht, ob zwei

gegebene pulverförmige Substanzen identische Diagramme ergeben und daher ihrer Gitterstruktur nach verwandt sind, woraus man unter Umständen Schlüsse auf die chemische Identität dieser Substanzen ziehen kann. Es bietet sich ferner die Möglichkeit, durch die Kristallanalyse über die Form (Symmetrie) und Größe der „chemischen" Molekel[1]) im Kristall etwas zu erfahren und daraus Schlüsse auf die Größe und Richtung der Kräfte zu ziehen, welche die Atome zu dieser Molekel zusammenschließen. Durch die Kenntnis von Größe und Form einer chemischen Molekel ist aber das ideale Ziel der Stereochemie erreicht, deren qualitative Angaben hier durch die genauen Abstände der Atomzentren in der Molekel in quantitativer Weise ergänzt werden.

Die zahlreichen, chemisch interessanten Schlüsse machen die Kristallstrukturanalyse zu einer sehr brauchbaren Methode, welche in steigendem Maße von Chemikern verwendet wird, um aus den zunächst rein kristallographisch-geometrischen Ergebnissen chemische Schlußfolgerungen zu ziehen. Man muß sich im klaren sein, daß eine solche Untersuchung aus zwei Schritten besteht, die einander in bezug auf die zugrunde gelegten Voraussetzungen und daher auch in bezug auf das Gewicht ihrer Ergebnisse sehr unähnlich sind.

Der erste Schritt ist die Durchführung der Röntgeninterferenzversuche und ihre Deutung auf Grund der Wellenoptik und der Kristallstrukturtheorie. Unter günstigen Umständen führt er ohne Hinzunahme anderer Hypothesen bis zu der völligen Festlegung der Atomschwerpunkte im Gitter und liefert ein Ergebnis, dessen Gültigkeit nur an Voraussetzungen gebunden ist, die sehr sicherstehen, nämlich an die Richtigkeit der Interferenztheorie und Kristallstrukturtheorie. Bei diesem Schritt wird man besonderen Wert darauf legen, die kristallographische Strukturlehre möglichst durchgreifend heranzuziehen: Es ist unerläßlich, die Grundbegriffe der Kristallographie zu beherrschen und anzuwenden, wenn man bei Kristallstrukturanalysen darauf abzielt, nicht nur eine mit den experimentellen Ergebnissen verträgliche Struktur anzugeben, sondern darauf Wert legt, zunächst sämtliche geometrisch möglichen Anordnungen der Atome in dem vorliegenden Kristallgitter aufzusuchen und dann von diesen alle mit den experimentellen Befunden unverträglichen Fälle schrittweise auszuschließen, so daß schließlich nur mehr diejenigen möglichen Anordnungen übrigbleiben, zwischen welchen die vorhandenen Versuchsergebnisse nicht mehr zu unterscheiden gestatten. Lassen sich alle Fälle bis auf einen einzigen ausschließen, so ist die Bestimmung eindeutig geworden.

Der zweite Schritt ist die chemische Interpretation der kristallographisch-geometrischen Ergebnisse des ersten Schrittes; für ihn ist ausschlaggebend, wieweit man die Strukturanalyse treiben konnte. Davon hängt es nämlich ab, welche „Sicherheit" den schließlich als chemisches Ergebnis der ganzen Analyse hingestellten Aussagen zukommt, d. h. unter welchen Voraussetzungen diese Aussagen gelten.

Demgemäß scheint es zweckmäßig zu sein, zunächst etwas von den beiden grundlegenden Theorien zu sagen, von der

Kristallstrukturtheorie und von der

Interferenztheorie, dann die

Durchführung der Strukturanalysen zu besprechen und endlich auf die

Chemische Interpretation der Ergebnisse einzugehen.

[1]) Unter „chemischer" Molekel soll im folgenden derjenige Atomkomplex verstanden werden, den man durch Molekulargewichtsbestimmung in der Lösung als „kinetisch abgeschlossene" Partikel erkannt hat. Erhält man in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Molekulargewichte (wie z. B. bei der Essigsäure), so ist die Größe der auf kinetischem Weg festgestellten Molekel nicht nur von den Kräften abhängig, welche die Atome zu der Molekel zusammenhalten, sondern offenbar auch von den Kräften der Molekeln des Lösungsmittels auf die Molekel des gelösten Stoffes.

1. Einige wichtige kristallographische Grundbegriffe.

Das Ziel einer Kristallstrukturbestimmung ist eine möglichst vollständige Beschreibung des zu untersuchenden Objektes. Wie weit diese Beschreibung geht, hängt von den bei der Untersuchung verwendeten physikalischen Hilfsmitteln ab. Die nach dem heutigen Stand der Atomistik weitestgehende Analyse wäre dann erreicht, wenn man für einen Kristall beim absoluten Nullpunkt, wo die Wärmebewegung aufgehört hat, die Koordinaten aller Atomschwerpunkte angeben und die Koordinaten aller Elektronen als Funktionen der Zeit kennen würde. Derartige Koordinatenangaben müssen stets auf irgendein willkürlich gewähltes Koordinatensystem bezogen werden, und es sei daher hier zunächst die Frage aufgeworfen, ob es gleichgültig ist, auf welches System man diese Zahlenangaben bezieht, oder ob es bestimmte Systeme gibt, die der Beschreibung eine besonders übersichtliche und einfache Form verleihen und für sie daher besonders praktisch sind.

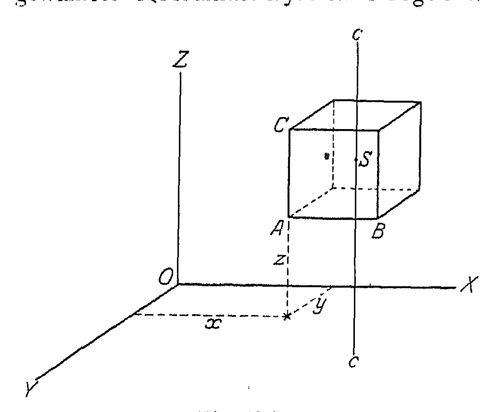


Fig. 174.
Die Punkte A, B, C sind gleichwertige Punkte des Würfels.

Die Antwort lautet: Für die Beschreibung der Eigenschaften eines Kristalles gibt es gewisse, besonders ausgezeichnete Koordinatensysteme. Die Auswahl dieses am besten geeigneten Koordinatensystems erfolgt auf Grund der Transformationseigenschaften der Kristalle. Was man darunter versteht, mögen einige einfache Beispiele zeigen.

Um den in Fig. 174 gezeichneten Würfel in bezug auf das Koordinatensystem XYZ mit dem Anfangspunkt O seiner Lage nach völlig zu beschreiben, genügt es z. B., die (x-, y-, z-) Koordinaten der drei Ecken ABC in Zentimetern anzugeben. Wenn nun dieser Körper aus einem geometrisch exakt würfelförmigen Stück homogenen Glases besteht, so kann man ihn z. B. um die $c-c$-Achse um 90^0 drehen, ohne daß sich an der Beschreibung in bezug auf das gewählte Koordinatensystem irgend etwas geändert hätte. Denn bei exakter Würfelform und völlig homogener Substanz kann man die einzelnen Kanten des Würfels nicht voneinander unterscheiden. Man sieht nur, daß wiederum drei Ecken die früher für A, B und C angegebenen Koordinaten besitzen. Welche Ecken das sind, ist für die Beschreibung gleichgültig, da man sie ja doch durch keine physikalischen Hilfsmittel voneinander unterscheiden kann. Durch die Drehung um 90^0 gelangt also der Würfel mit sich selbst zur Deckung, die Koordinaten, mit Hilfe deren man seine Gestalt beschreibt, ändern sich hierbei nicht. Sie sind, wie man sich ausdrückt, gegen die vorgenommene Bewegung **invariant**. Diese Invarianz ist eine Körpereigenschaft des untersuchten Würfels und in seiner regelmäßigen Bauart begründet. Sie rührt daher, daß die acht Ecken dieses Würfels, seine

sechs Flächen usw., sich geometrisch und physikalisch in jeder Hinsicht gleichen; man nennt daher diese Ecken gleichwertige Punkte des Körpers. Diejenigen Bewegungen, welche man mit dem Körper durchführen kann, so daß er dabei mit sich selbst zur Deckung gelangt, daß also gleichwertige Punkte einander vertreten, nennt man die Deckoperationen oder Symmetrieoperationen. In dem hier vorliegenden Falle ist die Symmetrie des Gebildes, also die Gleichwertigkeit der Ecken, durch sorgfältige Behandlung (Abschleifen und Nachmessen und wiederum Abschleifen) erreicht worden, bei den Kristallen stellt sie sich als Folge der inneren Kräfte ein, die den Aufbau des Kristalls bedingen. Es war ein sehr fruchtbarer Gedanke, zu versuchen, durch das Studium der Symmetrie eines Kristalles Schlüsse auf die Kräfte zu ziehen, welche seinen Aufbau beherrschen [50]. Dieser Gedanke ist es auch, welcher bei der chemisch-physikalischen Verwertung der rein geometrisch kristallographischen Ergebnisse einer Strukturbestimmung verfolgt wird: Die Symmetrieelemente eines Kristalles sind irgendwie ein Ausdruck der den Kristall zusammenhaltenden Kräfte. Dies läßt sie chemisch-physikalisch in besonderem Lichte erscheinen und rechtfertigt es, wenn hier etwas ausführlicher auf ihre Beschreibung eingegangen wird. Die Symmetrieeigenschaften sind es auch, welche die Wahl des für die Kristallbeschreibung geeigneten Koordinatensystems bestimmen, denn man sieht sofort, daß für die Beschreibung des Würfels in Fig. 174 ein Koordinatensystem mit dem Anfangspunkt im Würfelschwerpunkt S besonders geeignet ist, da die Achsen, um welche die Drehungen um 90° ausgeführt werden müssen, um die Deckstellungen zu erreichen, dann mit den Koordinatenachsen zusammenfallen.

A. Die Symmetrieelemente der Kristalle und ihre Kombinationsmöglichkeiten.

Die auffallendsten Eigenschaften der Kristalle sind ihre Symmetrie, ihre ebenen Begrenzungsflächen und ihre physikalische Anisotropie. Unter Anisotropie versteht man die Tatsache, daß irgendeine physikalische Eigenschaft des gegebenen Körpers von der Richtung abhängt. Diese drei wichtigsten Kristalleigenschaften sind so auffällig, daß sie schon seit langer Zeit zu einer einfachen Erklärung herausgefordert haben. Sie ist in Form der Kristallstrukturtheorien gegeben worden, welche unter Benutzung der atomistischen Theorie der Materie behaupten, die Atome eines Kristalls nehmen nicht beliebige Lagen ein, sondern sind an feste, gitterförmig im Raum verteilte Gleichgewichtslagen gebunden und führen um sie Schwingungen von geringer Amplitude und von wechselnder Frequenz aus.

Aus dieser Behauptung folgt sofort eine einfache Erklärung für die oben erwähnten wichtigsten Eigenschaften der Kristalle. Die Fig. 175 zeigt ein ebenes Gitternetz, welches aus einem einzigen Punkt A dadurch entsteht, daß man ihn in zwei verschiedenen Richtungen der Ebene um bestimmte Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ verschiebt. Man sieht sofort, daß in der gezeichneten Figur z. B. die Richtungen $+\mathfrak{a}_1$ und $-\mathfrak{a}_1$ gleichwertig sind, so daß aus der Anordnung selbst bereits das Vorhandensein einer Symmetrie folgt. Man sieht auch sofort, daß die Begrenzungen dieses Gebildes gerade Linien sein müssen, was, auf das räumliche Gitter erweitert, die Tatsache ebener Begrenzungsflächen erklärt. Daß gewisse physikalische Eigenschaften in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte annehmen, ergibt sich ebenfalls direkt aus der Figur, wenn man die sehr plausible Voraussetzung einführt, daß der Abstand der Punkte in einer bestimmten Richtung für das physikalische Verhalten der Substanz in dieser Richtung maßgebend ist. Schreitet man z. B. in der Richtung $+\mathfrak{a}_1$ fort, so trifft man bereits nach a_1 cm auf ein anderes durch parallele Verschiebung aus dem Teilchen A erzeugtes Teilchen (man nennt es translatorisch identisch), beim weiteren Fortschreiten, wiederum nach

demselben Abstand auf ein drittes usw. Man wird nun geneigt sein, anzunehmen, daß irgendeine physikalische Eigenschaft, z. B. die Wärmeleitfähigkeit, in dieser Richtung von den aufeinanderfolgenden Abständen der Teilchen abhängig ist. Läßt man dies gelten, so folgt sofort, daß dann die Wärmeleitfähigkeit in anderer Richtung, z. B. in der Richtung $+\mathfrak{a}_2$, einen anderen Wert haben muß, denn beim Fortschreiten in dieser Richtung trifft man erst in einer Entfernung von a_2 cm, für die

$$a_2 > a_1$$

gilt, auf ein translatorisch identisches Teilchen.

Fig. 175.
Ebenes Gitternetz, das mit Hilfe der beiden Vektoren $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ „aufgespannt" ist.

Das in der Fig. 175 dargestellte Gitternetz nennt man ein reell homogenes Diskontinuum von Massenpunkten A, dessen Homogenität darin begründet liegt, daß ein beliebig herausgeschnittener Teil mit jedem kongruenten an einer anderen Stelle herausgeschnittenen Teil genau identisch ist: Diese Homogenität nennt man reell.

Dies muß ganz besonders betont werden, weil z. B. in Gasen oder Flüssigkeiten das nicht der Fall ist. Auch diese erscheinen uns makroskopisch homogen, sind es aber nicht, wenn man die molekulare Struktur in Betracht zieht: ihre Homogenität ist nicht reell, sondern statistisch, da die einzelnen Molekeln nicht an feste Punkte gebunden sind, sondern im Laufe der Zeit ihren Ort sehr rasch und unregelmäßig wechseln. Man kann also einander gegenüberstellen: Gase, Flüssigkeiten und amorphe feste Körper sind statistisch homogene Diskontinua, deren Homogenität beim Eingehen auf die Molekularstruktur

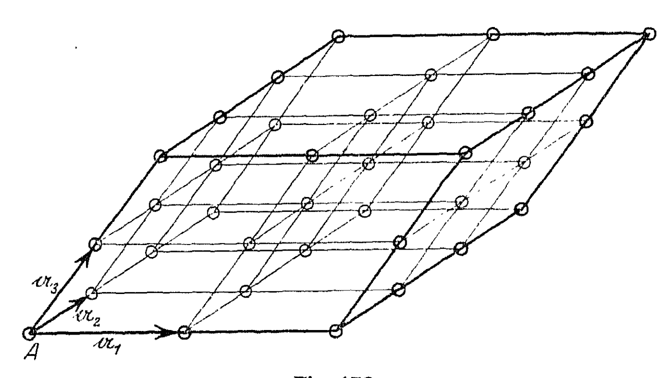


Fig. 176.
Das dreidimensionale Punktgitter ist ein reell homogenes Diskontinuum.

verschwindet; Kristalle sind reell homogene Diskontinua, deren reelle Homogenität durch die in der Fig. 176 gezeichnete spezielle Lage gekennzeichnet ist [51].

Man nennt eine derartige, auf drei Dimensionen verallgemeinerte Anordnung von Punkten ein Raumgitter oder Punktgitter oder ein einfaches Translationsgitter (Fig. 176). Die Abstände $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ $\mathfrak{a}_3$ der durch bloße Parallelverschiebung auseinander hervorgegangenen, also translatorisch identischen Punkte nennt man die Identitätsperiode in der betreffenden Richtung;

sie sind diskontinuierliche Funktionen der Richtung. Das Gitter der Fig. 176 ist vollkommen gegeben, wenn die Eigenschaften des Punktes A gegeben und die drei Vektoren, welche das Gitter „aufspannen", nach Größe und Richtung bekannt sind. Denn beim Aufbau des Gitters geschieht nichts als eine vielmalige Wiederholung des Punktes A mit seinen bekannten Eigenschaften.

Da die Atome oder Molekel aber nicht streng punktförmige Gebilde sind, sondern eine gewisse Ausdehnung besitzen, müssen wir auch gestatten, daß dem Punkte A eine bestimmte Ausdehnung und unter Umständen eine bestimmte innere Strukttur zukommen kann. Es kann dieser Punkt z. B. eine Molekel PCl_3 darstellen, durch deren oftmalige Aneinanderreihung ein Phosphortrichloridkristall entstehen würde. Da die Punkte P_1, P_2, P_3 usw. alle untereinander translatorisch identisch sind — man nennt ihre Gesamtheit eine Identitätsschar — kann man das durch Verschiebung eines bestimmten gegebenen Grundbereiches entstandene Gebilde, wie z. B. die Fig. 177 eines darstellt, auch auffassen als mehrere „ineinander gestellte" einfache Translationsgitter. In jedem einzelnen Gitter sind die Punkte durch bloße Translationen auseinander hervorgegangen, während zwischen den Punkten der einzelnen Gitter keine rein geometrischen Beziehungen mehr bestehen. In welcher Art die vier Gitter in dem Kristall ineinander gestellt sind, ist vielmehr durch den Molekelbau des PCl_3 begründet. Man kann nur das eine sagen: das P-Atom und die 3 Atome des PCl_3 sind miteinander sicher nicht identisch, sie stellen ja dasjenige Gebilde dar, auf welches man die Parallelverschiebung erst angewandt hat. Die Punkte P_1, P_2 bzw. Cl_1, Cl_2, Cl_3 .... bilden unter sich je ein einfaches Translationsgitter, sie sind untereinander kongruent aber gegeneinander um bestimmte Strecken verschoben. Im Inneren des Parallelepipeds P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6, P_7, P_8 gibt es also keine zwei translatorisch identischen Punkte, da die Punkte aller Identitätsscharen Parallelepipede von gleichem Volumen bilden. Aus diesem Grunde fällt auch von jeder Identitätsschar von Punkten immer ein und nur ein Punkt in ein Parallelepiped mit den kürzesten Identitätsperioden a_1, a_2, a_3 als Kanten.

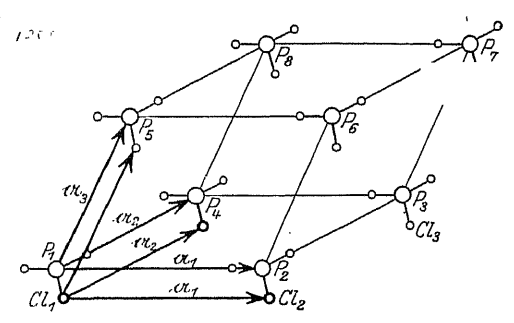


Fig. 177.

Dieses Gitter kann man auffassen als vier „ineinandergestellte" Translationsgitter von einem P-Atom und drei Cl-Atomen oder als einfaches T[illegible] entstanden durch Verse[illegible] PCl_3-Molekel.

Ob man das Gitter des Phosphortrichlorids als ein einfaches Translationsgitter mit einer Identitätsschar von PCl_3-Molekeln oder als vier ineinander gestellte einfache Translationsgitter mit einer Identitätsschar von P-Atomen und drei Identitätsscharen von Cl-Atom auffaßt, hängt davon ab, ob man diese beiden Auffassungen voneinander irgendwie physikalisch unterscheiden kann. Wenn dies möglich ist, dann ist die letztere Auffassung die weitergehende, weil durch die relative Verschiebung der vier Translationsgitter gegeneinander der Molekelbau des Phosphortrichlorids festgelegt ist, während im ersten Falle bloß der Aufbau des Kristalls aus Molekülen beschrieben wird. Dasjenige Parallelepiped P_1, $P_2 \ldots P_8$, aus welchem der ganze Kristall durch bloße Translation aufgebaut werden kann, nennt man das Elementarparallelepiped oder den Elementarkörper (auch Basiszelle); in dem in Fig. 177 gezeichneten Gitter fällt es zusammen mit dem Bereich der Nichtidentität; es ist dann ein sogenannter Gitterfundamentalbereich oder ein primitives Strukturparallelepiped.

Das letzte nach dem heutigen Stand der Atomistik zu wünschende Ziel einer Strukturbestimmung wäre offenbar dann erreicht, wenn man z. B. im Gitter des Kochsalzes folgendes angeben könnte:

1. Das einfache Translationsgitter für die Atomkerne der Natriumionen durch die Angabe der drei Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$,

2. Für das identische einfache Translationsgitter für die Atomkerne der Chlorionen denjenigen Vektor, durch welchen man das Chlorgitter mit dem Natriumgitter zur Deckung bringen kann und schließlich

3. Für die zehn identischen einfachen Translationsgitter für die Elektronen des Natriums und die 18 Translationsgitter für die Elektronen des Chlors die Vektoren, welche die Verschiebung der einzelnen Translationsgitter gegeneinander regeln.

Dies Ziel kann deswegen nicht erreicht werden, weil die Elektronen in den Atomen auch beim absoluten Nullpunkt nicht ruhen, sondern auf stationären Quantenbahnen umlaufen. Diese tiefere Kenntnis des Atombaus läßt also die Behauptung zu: Auch die Kristalle sind nicht streng homogene Diskontinua, sondern sie erscheinen nur dann als solche, wenn man die Atome als Punkte auffaßt, und sich um ihre innere Struktur nicht mehr kümmert. Berücksichtigt man aber die inneren Atombewegungen, dann ist auch die Homogenität der Kristalle nicht mehr reell, sondern nur statistisch, weil zwei beliebig herausgegriffene Atome, welche in „identischen" Punkten liegen, miteinander in bezug auf ihre Elektronenkonfiguration in einem bestimmten Augenblick gar nicht mehr identisch sein müssen, da zwischen den Elektronenbewegungen wahrscheinlich keine festen Phasenbeziehungen bestehen.

Im Hinblick auf die Elektronenbewegungen des Atominnern ist also auch die Identität der Gitterpunkte eines einfachen Translationsgitters als zeitlicher und räumlicher Mittelwert aufzufassen. Mittelt man nämlich über alle im Laufe einer genügend langen Zeit, etwa 10^{-3} Sekunden, vorkommenden tatsächlichen Elektronenlagen, so kommt man meist zu einem Gebilde, welches Kugelsymmetrie oder ähnlich hohe Symmetrieeigenschaften besitzt, so daß den Atomen im allgemeinen zunächst punktueller Wert zugeschrieben werden möge. Es soll in dem Artikel über den Atomformfaktor noch ausführlich davon die Rede sein, wie man die innere Struktur der Atome mitberücksichtigen kann. Im folgenden soll aber zunächst bloß die Symmetrie von Gebilden besprochen werden, welche streng reell homogene Diskontinua sind.

1. Die makroskopisch erkennbaren Symmetrieelemente.

Wie schon oben erwähnt, versteht man unter der Symmetrie eines Kristalls die Eigenschaft, durch eine bestimmte mit ihm ausgeführte Bewegung mit sich selbst zur Deckung zu gelangen. Es gilt also, alle jene Bewegungen aufzusuchen, bei welchen dies geschieht. Man hat dann sämtliche, den Aufbau des Kristalls charakterisierenden Symmetrieeigenschaften gefunden und sie durch Deckoperationen analytisch beschrieben. Dreht man z. B. das in Fig. 178 gezeichnete Gebilde um die Achse CC um einen Winkel von 60°, so gelangt es mit sich selbst zur Deckung und man kann hinterher gar nicht mehr entscheiden, ob überhaupt eine Drehung stattgefunden hat oder nicht. Diejenigen Punkte, Richtungen und Flächen, welche bei einer Deckoperation ineinander übergehen und sich in den verschiedenen Lagen des Kristalls vertreten, nennt man gleichwertige Punkte, Richtungen und Flächen des Kristalls der Fig. 178. Da die zur Deckung führende Drehung hier um 60°, also um einen Winkel von $\frac{2\pi}{6}$ geht, nennt man diese Symmetrie die einer sechszähligen Drehachse.

Der Kristall der Fig. 178 besitzt aber auch noch andere Symmetrieelemente als die eben erwähnte sechszählige Drehachse. Dreht man ihn z. B. um [illegible]

Achse BB mit einem Winkel von 180°, so gelangt er ebenfalls mit sich selbst zur Deckung; seine Gesamtsymmetrie ist also durch mehrere voneinander unabhängige Deckoperationen gegeben. Um die speziell gegebenen äußeren Begrenzungsflächen dieses Kristalls mit sich selbst zur Deckung zu bringen, müssen die Symmetrieelemente (hier die beiden Drehachsen) durch einen ganz bestimmten Punkt im Innern des Kristalls hindurchgehen; hier z. B. durch den Schnittpunkt P der Achsen CC und BB.

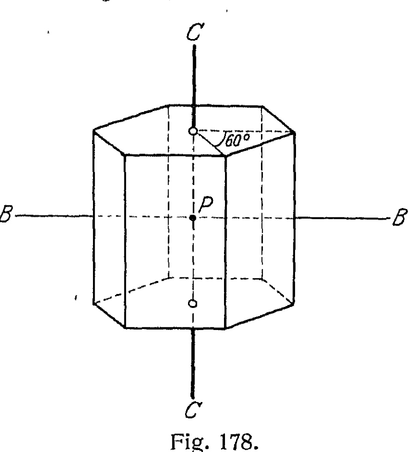


Fig. 178.

Die Achse CC ist eine hexagonale Drehachse (sechszählige Drehachse oder Hexagyre).

Infolge der reellen Homogenität des Diskontinuums müssen sie aber in bezug auf ein unendliches Punktgitter durch jeden makroskopisch erkennbaren Punkt des Kristalls hindurchgehen können. Denn daß sich gerade die in Fig. 178 gezeichneten Flächen von einer bestimmten Größe ausgebildet haben, hängt von den äußeren Umständen beim Wachstum ab. Unter idealen Verhältnissen würde sich jedes kleinste Bruchstück des Kristalls zu einer gleichen Form auswachsen müssen. Die Symmetrie der Kristalle ist eine innere Eigenschaft und von der Größe und Form des gerade betrachteten Individuums völlig unabhängig. In der Fig. 179 ist als Beispiel ein ebenes Netz gezeichnet, welches auch die Eigenschaft hat, bei einer Drehung um 60° in der Zeichenebene mit sich selbst zur Deckung zu kommen. Es kann als Projektion des Raumgitters auf eine Ebene senkrecht zur Achse CC aufgefaßt werden. Man sieht, daß es hier nicht nur eine Achse (senkrecht zur Papierebene) gibt, welche die Eigenschaft hat, daß bei der Drehung um 60° das ganze Netz mit sich selbst zur Deckung gelangt, sondern daß durch jeden Punkt P eine solche

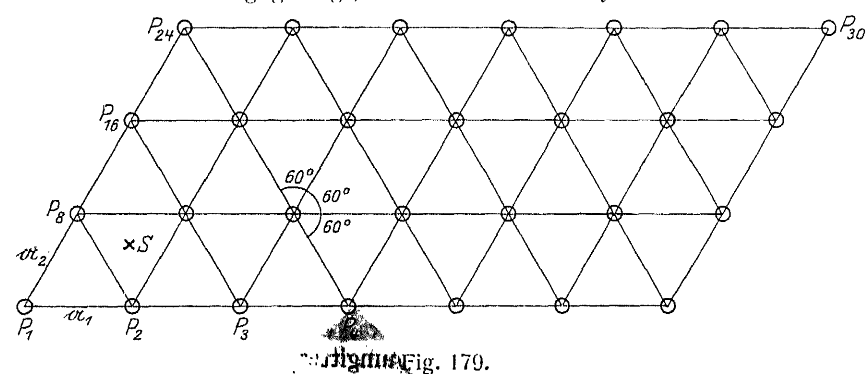


Fig. 179.

Dieses Gitternetz besitzt eine Identitätsschar hexagonaler Achsen in den Punkten P_1, P_2 ...

Achse hindurchgeht, ja, daß sich noch dazwischen, z. B. in den mit S bezeichneten Stellen Drehachsen liegen, nämlich solche, daß eine Drehung um 120° zur Deckung führt.

Man kann hieraus folgern: Besitzt der makroskopisch als Kontinuum erscheinende Kristall eine Drehachse, so besitzt das ihm zugrunde liegende Diskontinuum eine unendliche Schar solcher Drehachsen, welche alle der makroskopischen Achse des Kristalls parallel sind und voneinander bestimmte Abstände haben. Diese Parallelschar von Drehachsen kann

man sich aus einer einzigen herausgegriffenen entstanden denken, indem man diese um bestimmte Identitätsperioden parallel mit sich selbst verschiebt, genau so, wie man sich die Punkte einer Netzebene aus einem einzigen Punkt durch Parallelverschiebung entstanden denken kann. Im Diskontinuum treten die Symmetrieelemente stets als Parallelscharen oder Identitätsscharen auf.

Bevor man die Symmetriebeschreibung der Kristalle in Angriff nimmt, und die hierauf basierenden chemisch-physikalischen Folgerungen diskutiert, ist es zweckmäßig, noch eine systematische Aufgabe zu lösen, nämlich die Klassifikation aller geometrisch überhaupt möglichen Deckoperationen bzw. Symmetrieelemente. Man wird sich also fragen: Welche Symmetrieelemente sind mit der Grundvoraussetzung verträglich, daß wir uns die Kristalle als reell homogene Diskontinua denken wollen und welche Kombinationen von Symmetrieelementen können vorkommen [52]?

Beides sind rein geometrische Aufgaben, deren Durchführung die Zahl aller geometrisch möglichen Symmetriekombinationen und daher auch die Zahl aller mit den Voraussetzungen der Theorie verträglichen Kristallgestaltungen erschöpfend ergeben muß. Es ist als ein außerordentlicher Erfolg dieser Voraussetzungen anzusehen, daß sich in der Tat alle bisher gefundenen Kristalle widerspruchsfrei in dieses Schema haben einordnen lassen.

Wie diese Systematik ausfällt — wie weitgehend also die Einteilung ist —, hängt naturgemäß von den hierbei zur Verfügung stehenden Unterscheidungsmerkmalen ab, also davon, ob man den Kristall als „Scheinkontinuum" oder als Diskontinuum ansieht. Im ersteren Falle ergibt sich die Einteilung in 32, im letzteren Fall in 230 Gruppen. Hier sollen im Anschluß an P. NIGGLI diese Ableitungen getrennt vorgenommen und zunächst einmal die Deckoperationen aufgesucht und beschrieben werden, welche an einem Kristall durch makroskopisch durchführbare, geometrische und physikalische Messungen erkannt werden können, welche also bei der Betrachtung des Kristalles als Scheinkontinuum als Unterscheidungsmerkmale in Betracht kommen. Es sind dies

Drehungen,
Spiegelungen

und ihre Kombination

Drehspiegelungen.

Die Drehungen erfolgen stets um eine bestimmte Richtung, die sogenannte Symmetrieachse, die Ebenen, an welchen gespiegelt wird, nennt man Spiegelebenen oder Symmetrieebenen. Auch jede beliebige Parallelverschiebung ist bei einem Kontinuum als Deckoperation aufzufassen, denn die wirklich identischen Punkte des Raumgitters liegen so nahe beisammen, daß eine makroskopisch merkbare Verschiebung von der Größenordnung von etwa 1 mm stets um sehr viel größer ist, als ihre gegenseitigen Abstände, die von der Größenordnung 10^{-8} cm sind und sich daher der makroskopisch-physikalischen Messung völlig entziehen. Bezieht man aber die Symmetrie auf das Raumgitter, so ist nicht jede beliebige Translation eine Deckoperation, sie wird vielmehr nur dann, wenn sie in ganz bestimmten Richtungen um ganz bestimmte Beträge vorgenommen wird. In Fig. 175 z. B. nur dann, wenn man das Gitternetz um einen der Vektoren $\mathfrak{a}_1$ oder $\mathfrak{a}_2$ parallel verschiebt.

Es ist daher auch, wie schon oben erwähnt, im Kontinuum gleichgültig, durch welchen Punkt man sich die Symmetrieelemente gelegt denkt; im Diskontinuum aber treten sie in Parallelscharen oder Identitätsscharen auf, die durch Parallelverschiebung eines bestimmten gegebenen Symmetrieelementes entstehen. Sie gehen also im Diskontinuum durch ganz bestimmte Punkte und besitzen bestimmte Abstände voneinander.

Kombiniert man mehrere Symmetrieelemente, wie dies z. B. in der Fig. 178 geschehen ist, wo eine Parallelschar sechszähliger Drehachsen und eine darauf senkrechte Schar zweizähliger Achsen vorhanden war, so ist diese Kombination beim Scheinkontinuum der Fig. 178 nur in einer einzigen Weise möglich; im Hinblick auf die Raumgitterstruktur ergeben sich aber hierbei häufig ganz verschiedene Kombinationsmöglichkeiten, da sich z. B. in einem Falle die beiden Scharen schneiden können, wenn sowohl die sechszählige Achse als auch die zweizählige durch die Punkte P der Fig. 179 hindurchgehen, das andere Mal aber kreuzen können, wenn z. B. die zweizähligen Achsen nicht durch die Punkte P, sondern durch die Punkte S hindurchgehen. Dies sind zwei Fälle, die bei Außerachtlassung der diskontinuierlichen Raumgitterstruktur miteinander identisch sind, bei ihrer Berücksichtigung aber getrennt aufgezählt werden müssen.

Da durch bloße Parallelverschiebung — und nur eine solche kommt bei Berücksichtigung der Diskontinuität hinzu — alle Gesetze, die sich bloß auf die Lage, Richtung und Drehwinkelgröße der Symmetrieelemente beziehen, nicht verändert werden, lassen sich aber bereits ohne Berücksichtigung der hinzukommenden Komplikationen die makroskopisch wahrnehmbaren Symmetrieverhältnisse diskutieren. Zunächst seien also Drehungen, Spiegelungen und die aus ihnen hervorgehenden Zusammensetzungen näher betrachtet. Später werden wir dieses Schema im Hinblick auf die Raumgitterstruktur zu ergänzen haben.

Die Symmetrieachsen.

Betrachten wir den in Fig. 180 gezeichneten Pentaerythritkristall! Er besitzt die Eigenschaft, daß er bei einer Drehung von 90° um die c-Achse genau gleich

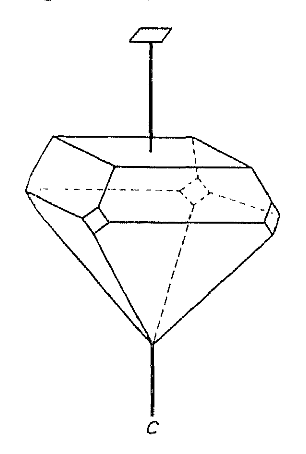


Fig. 180.
Makroskopisch erkennbare Symmetrie des Pentaerythrits.

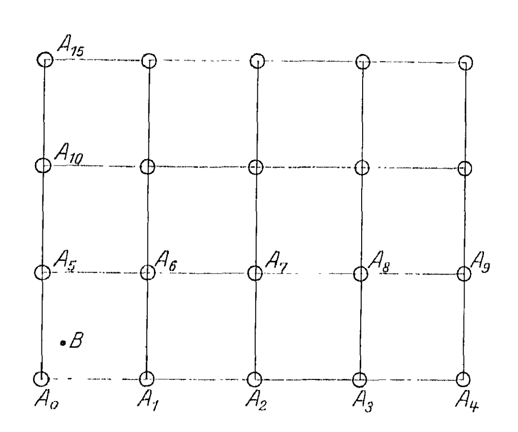


Fig. 181.
Ebenes Gitternetz mit tetragonaler Achsenschar senkrecht zur Papierebene.

aussieht, wie vor der Drehung. Die Flächen, welche bei der Deckoperation in sich selbst übergehen, sind **gleichwertig** in bezug auf die vorgenommene Drehung. Dieselbe Symmetrie besitzt die in Fig. 181 gezeichnete Netzebene, welche man sich als Stück eines ins Unendliche fortgesetzten ebenen Netzes denken kann. Wählt man irgendeinen Punkt A als Ausgangspunkt, so sieht man, daß in 4 Richtungen, welche fortlaufend miteinander 90° einschließen, in gleichen Abständen mit dem Punkt A identischen Punkten liegen, so daß bei einer Drehung um 90° um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene, welche den Punkt A_7 nach A_1 führt, der Punkt A_1 nach A_5 usw. gebracht wird, so daß das ganze Netz mit sich selbst

zur Deckung kommt. Es ist auch hier sofort zu sehen, daß nur bei einer Drehung um die Normalenrichtung in einem der Punkte A diese Eigenschaften aufrecht bleiben. Dreht man z. B. das Gitter um eine vertikale Achse im Punkt B, so gibt es keine Drehung um 90°, bei welcher es mit sich selbst zur Deckung käme. Im Diskontinuum gehen also die Symmetrieelemente durch ganz bestimmte Punkte des Netzes bzw. des Raumgitters hindurch.

In Fig. 180 und 181 lassen sich also die Deckstellungen durch Drehungen um 90° erreichen. Die Symmetrieachse, um welche dabei gedreht werden muß, nennt man eine vierzählige (tetragonale) Drehachse oder Tetragyre. Die Drehwinkel werden meist als Bruchteil von 2π dargestellt. Das Symbol für eine der x-Achse parallel liegenden Drehachse um 90° (vierzählige Drehachse) ist

$$\mathfrak{A}_4^x \left\{\frac{2\pi}{4}\right\}.$$

Im allgemeinen ist eine n-zählige Drehachse, welche der z-Richtung parallel geht, durch

$$\mathfrak{A}_n^z \left\{\frac{2\pi}{n}\right\}$$

symbolisiert.

Mit der Voraussetzung der homogenen Diskontinuität verträglich sind nur solche Achsen, bei welchen n die Werte 1, 2, 3, 4, oder 6 hat [53].

Die Tabelle 46 gibt eine Übersicht dieser Symmetrieelemente. In der ersten Spalte stehen die üblichen Bezeichnungen, während in der zweiten Spalte diejenigen Koordinatentransformationen angeschrieben sind, welche der betreffenden Deckoperation entsprechen.

Wenn z. B. ein Punkt vor der Drehung die Koordinaten (x, y, z) gehabt hat, so erhält er durch die Symmetrieoperation die Koordinaten (x', y', z'). Sie lassen sich irgendwie als lineare Funktionen von x, y und z ausdrücken, vermöge der Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} x' &= A_{11}\,x + A_{12}\,y + A_{13}\,z \\ y' &= A_{21}\,x + A_{22}\,y + A_{23}\,z \\ z' &= A_{31}\,x + A_{32}\,y + A_{33}\,z\,. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Analytisch ist die Koordinatentransformation dann gegeben, wenn man die neun Koeffizienten A_{11}, A_{12}, A_{13} usw. kennt. Die in der zweiten Spalte der Tabelle angegebenen Zahlen oder analytischen Ausdrücke stellen nun eben diese neun Koeffizienten des Transformationsschemas (1) in der oben angeschriebenen Reihenfolge dar. Sie beziehen sich auf eine Transformation, bei welcher der Koordinatenanfangspunkt auf der Drehachse liegt und diese selbst die z-Achse in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem ist. Mit Hilfe dieser Koeffizienten kann man direkt jede Transformation zahlenmäßig durchführen, also die Koordinaten gleichwertiger Punkte angeben. Die dritte Spalte enthält die für die einzelnen Drehachsen charakteristischen Drehwinkel, während in der letzten die für diese Symmetrieachsen gebräuchlichen Symbole aufgezählt sind. Diesem Schema könnte man noch als einzählige Drehachse die Drehung um den Winkel 0° oder 360° hinzufügen.

Der Beweis, daß dies nicht nur mögliche, sondern auch alle möglichen Drehungsachsen sind, welche einem reell homogenen Diskontinuum nicht widersprechen, sei hier übergangen und bloß auf die Stellen hingewiesen, an welchen er in der Literatur zu finden ist [54].

Tabelle 46.

Übersicht über die Drehachsen.

Benennungen	Koordinatentransformation der Deckoperation	Drehwinkel der Deckbewegung	Symbole
Zweizählige (digonale) Achse, Digyre two fold axis[1])	1, 0, 0; − 1, 0, 0; 0, 1, 0; 0, − 1, 0; 0, 0, 1; 0, 0, 1;	180°, 360°; $180° = \frac{360°}{2}$;	$\mathfrak{A}_z^{(2)}$ (Voigt) $\{\mathfrak{A}(\pi)\}$ (Schönflies) ( ) (Niggli)
Dreizählige (trigonale) Achse, Trigyre three fold axis	1, 0, 0; − 1, 1, 0; 0, 1 − 1, 0; 0, 1, 0; − 1, 0, 0; 1, − 1, 0; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1;	120°, 240°, 360°; $120° = \frac{360°}{3}$;	$\mathfrak{A}_z^{(3)}$ $\left\{\mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{3}\right)\right\}$ △
Vierzählige (tetragonale) Achse, Tetragyre four fold axis	1, 0, 0; 0, − 1, 0; − 1, 0, 0; 0, 1, 0; 0, 1, 0; 1, 0, 0; 0, − 1, 0; − 1, 0, 0; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1;	90°, 180°, 270°, 360°; $90° = \frac{360°}{4}$;	$\mathfrak{A}_z^{(4)}$ $\left\{\mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{2}\right)\right\}$ □
Sechszählige (hexagonale) Achse, Hexagyre six fold axis	1, 0, 0; 0, 1, 0; − 1, 1, 0; − 1, 0, 0; 0, − 1, 0; 1, − 1, 0; 0, 1, 0; − 1, 1, 0; − 1, 0, 0; 0, − 1, 0; 1, − 1, 0; 1, 0, 0; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1; 0, 0, 1;	60°, 120°, 180°, 240°, $60° = \frac{360°}{6}$, 300°, 360°;	$\mathfrak{A}_z^{(6)}$ $\left\{\mathfrak{A}\left(\frac{\pi}{3}\right)\right\}$ ⬡

[1]) Die englischen Bezeichnungen sind hier aufgenommen, um den Gebrauch der Tabellen von R. W. G. Wyckoff zu erleichtern.

Tabelle 47.

Übersicht über die Drehspiegelachsen.

Benennung	Koordinatentransformation der Deckoperation	Drehwinkel der Deckbewegung	Symbole
Zweizählige Drehspiegelachse, Digyroide, meist Symmetrie- (Inversions-)Zentrum centre of symmetry	1, 0, 0; − 1, 0, 0; 0, 1, 0; 0, − 1, 0; 0, 0, 1; 0, 0, − 1;	Wie in Tabelle 46, nur mit einer senkrecht zur Achse stehenden Spiegelebene	$J^{(2)}$ (VOIGT) $\{\overline{\mathfrak{A}}\,(\pi)\}$ (SCHÖNFLIES) Z (NIGGLI)
Dreizählige Drehspiegelachse, Trigyroide = Trigyre + senkrecht darauf stehender Spiegelebene three fold alternating axis	1, 0, 0; − 1, 1, 0; 0, − 1, 0; 0, 1, 0; − 1, 0, 0; 1, − 1, 0; 0, 0, 1; 0, 0, − 1; 0, 0, − 1;		$J^{(3)}$ $\left\{\overline{\mathfrak{A}}\left(\frac{2\pi}{3}\right)\right\}$ $\triangle + S, E$
Vierzählige Drehspiegelachse, Tetragyroide = four fold alternating axis	1, 0, 0; 0, − 1, 0; − 1, 0, 0; 0, 1, 0; 0, 1, 0; 1, 0, 0; 0, − 1, 0; − 1, 0, 0; 0, 0, 1; 0, 0, − 1; 0, 0, + 1; 0, 0, − 1;		$J^{(4)}$ $\left\{\overline{\mathfrak{A}}\left(\frac{\pi}{2}\right)\right\}$ ◇ (0)
Sechszählige Drehspiegelachse, Hexagyroide = Trigyre + Symmetriezentrum six fold alternating axis	1, 0, 0; 0, 1, 0; − 1, 1, 0; − 1, 0, 0; 0, − 1, 0; 1, − 1, 0; 0, 1, 0; − 1, 1, 0; − 1, 0, 0; 0, − 1, 0; 1, − 1, 0; 1, 0, 0; 0, 0, − 1; 0, 0, 1; 0, 0, − 1; 0, 0, + 1; 0, 0, − 1; 0, 0, + 1;		$J^{(6)}$ $\left\{\overline{\mathfrak{A}}\left(\frac{\pi}{3}\right)\right\}$ △ oder $\triangle + Z$

Die Spiegelebene.

Der in Fig. 182 dargestellte 2,4,6-Tribrombenzonitrilkristall besitzt eine andere Symmetrieeigenschaft, als die bisher erwähnte, nämlich die, daß ihn die Ebene *EE* so teilt, daß sich die beiden Hälften zueinander verhalten wie Bild zu Spiegelbild. Sie entsprechen einander wie die rechte Hand der linken. Ebenso zeigt das in Fig. 183 gezeichnete Ebenennetz diese Symmetrieeigenschaft in bezug auf alle Ebenen, welche in den Geraden $A_1 A_1$ und $A_2 A_2$ auf der Zeichenel senkrecht stehen. Jede Ebene dieser Parallelschar von Ebenen zerlegt das endlich zu denkende Netz in zwei einander spiegelbildlich gleiche Teile. Man nennt diese Deckoperation die Spiegelung; die Ebene, an welcher sie vor

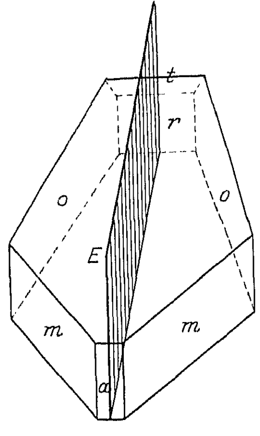


Fig. 182.
Kristall [illegible]
(2,4,6-T[illegible]

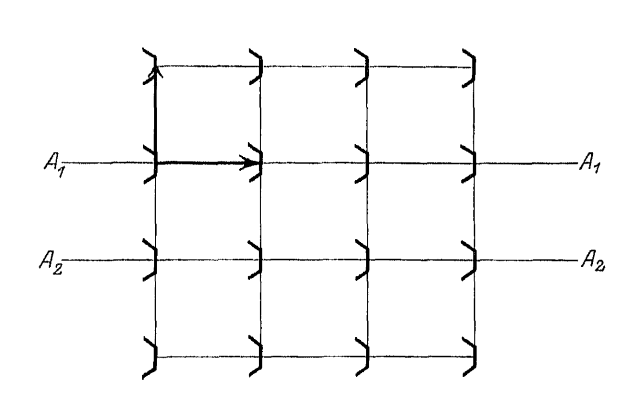


Fig. 183.
Ebenes Gitternetz mit Spiegelebenen, die senkrecht auf der Papierebene stehen und deren Spuren $A_1 A_1$ und $A_2 A_2$ sind.

sich geht, eine Symmetrieebene oder Spiegelebene. In Fortführung der Tabelle 46 für die Spiegelebene ergibt sich, wenn die yz-Ebene als Spiegelebene angenommen wird, das Schema:

Spiegelebene Symmetrieebene plane of symmetry	1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 1; 0 0 1	S (Spiegelung) (Schönflies) E_x (Spiegelebene senkrecht zur x-Achse) (Voigt) ┆ Symbol für die Spur einer auf der Papierebene senkrechten Spiegelebene (Niggli)

Drehungen und Spiegelungen sind die Elemente derjenigen Operationen, die für sich Deckoperationen sein können. Sie heißen einfache Deckoperationen; die Drehachsen und Spiegelebenen nennt man einfache Symmetrieelemente oder Symmetrieelemente erster Art: es ist aber auch möglich, daß sie nicht einzeln, sondern miteinander kombiniert auftreten. Man erhält hierbei

Drehung + Spiegelung = Drehspiegelung.

Die Drehspiegelung nennt man ein zusammengesetztes Symmetrieelement oder ein Symmetrieelement zweiter Art.

Die Drehspiegelung.

Der in Fig. 184 gezeichnete Harnstoffkristall zeigt folgendes Verhalten. Wenn man ihn um die Achse *CC* um 90° dreht und dann an der Ebene *EE* spiegelt, geht der obere Teil des Kristalls in den unteren über. Die Deckoperation besteht also aus einer Drehung und aus einer gleichzeitigen Spiegelung an einer

auf der Drehachse senkrecht stehenden Ebene. Weder die Drehung um den betreffenden Winkel allein, noch die Spiegelung an der Ebene EE allein würden eine Deckbewegung darstellen. Die Achse heißt Drehspiegelachse oder Achse zweiter Art; die dazugehörige Ebene heißt Drehspiegelebene.

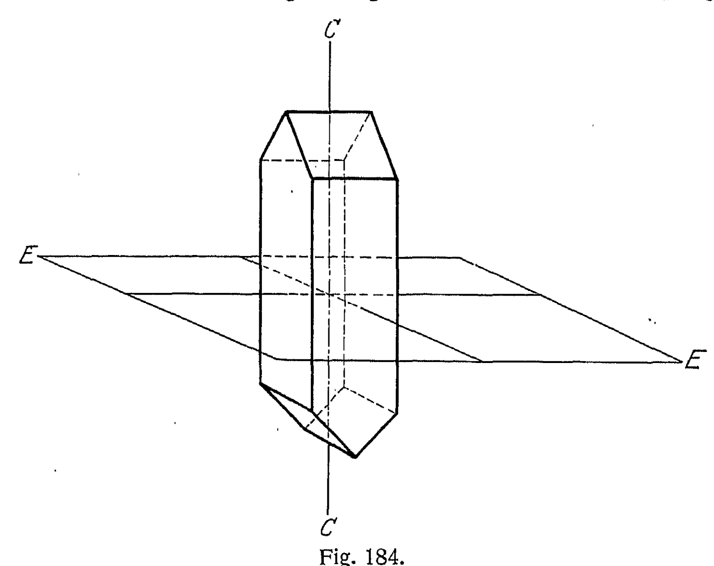


Fig. 184.
Harnstoffkristall mit tetragonaler Drehspiegelachse.

Die Unterscheidung erfolgt hier wiederum nach dem Drehwinkel, in Bruchteilen von 2π ausgedrückt. Die Fortsetzung der Tabelle 46 ergibt hier die Tabelle 47.

Die Fig. 185 zeigt die geometrische Bedeutung der Operation einer zweizähligen Drehspiegelachse. Bei der Digyroide gehört zu jedem Punkt A ein anderer Punkt A' derart, daß die Verbindungslinie durch den Schnittpunkt von Ebene und Achse halbiert wird. Es kommt hier also nur auf die Lage des Schnittpunktes und nicht mehr auf die spezielle Lage von Ebene und Achse an. Man kann die beiden letzteren beliebig drehen, wenn man nur den Schnittpunkt konstant hält. Die Richtung der Achse ist also unbestimmt; nur der Schnittpunkt selbst ist fixiert. Man nennt daher die Digyroide meist Symmetriezentrum.

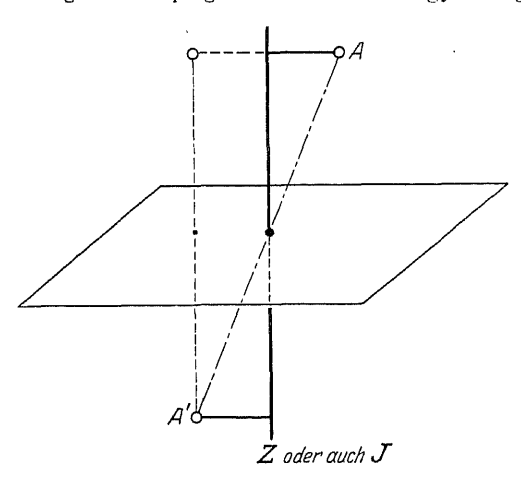


Fig. 185.
Symmetrieoperation einer zweizähligen Drehspiegelachse oder Symmetriezentrum.

Die Figg. 186a, b und c zeigen die geometrische Bedeutung der übrigen Drehspiegelachsen.

Damit sind alle makroskopisch auffindbaren Symmetrieoperationen erschöpft.

Die Theorie verlangt, daß sämtliche an Kristallen beobachtbaren physikalischen Eigenschaften bezüglich ihrer Symmetrie durch eine der hier abgeleiteten

Deckoperationen beherrscht werden. Dies ist in der Tat durchaus der Fall. Makroskopisch wahrnehmbare Symmetrieelemente sind also

Drehachsen,
Spiegelebenen und
Drehspiegelachsen.

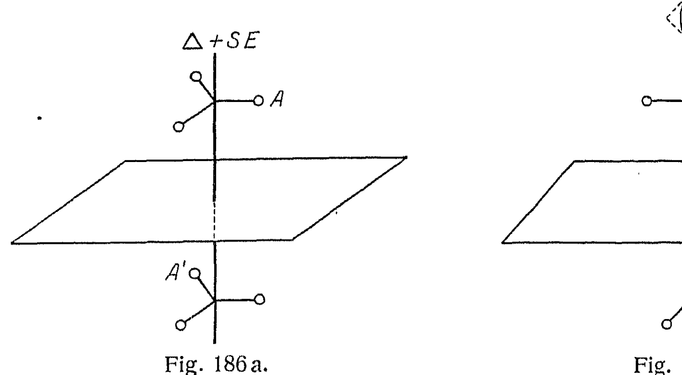


Fig. 186a.
Dreizählige Drehspiegelachse.

Fig. 186b.
Vierzählige Drehspiegelachse.

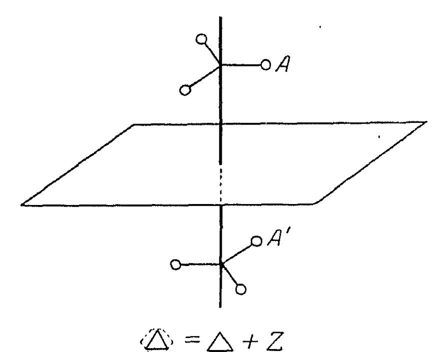


Fig. 186c.
Sechszählige Drehspiegelachse.

2. Kombinationen von Symmetrieelementen.

Die soeben aufgezählten Deckoperationen können aber nicht nur allein auftreten, sondern sie können auch miteinander verschiedenartig kombiniert sein. Schon der in Fig. 178 betrachtete Kristall hat gezeigt, daß hier neben einer Schar hexagonaler Achsen noch weitere Scharen digonaler Achsen vorhanden waren, welche auf der hexagonalen Achsenschar senkrecht stehen. Es erhebt sich also die Frage: Welches sind die mit der reellen homogenen Diskontinuität verträglichen Kombinationen makroskopischer Symmetrieelemente?

Bevor die Antwort hierauf gegeben wird, wollen wir noch fragen, welche Bedeutung das Ergebnis dieser rein geometrischen Abzählung haben wird? Es wird dabei eine bestimmte Zahl von möglichen Kombinationen — es sind 32 — herauskommen. Alle existierenden Kristalle müssen sich — dies ist eine Forderung der Theorie — bezüglich ihrer makroskopisch feststellbaren Eigenschaften in eine dieser Klassen einordnen lassen. Findet sich eine einzige experimentell sicher gestellte Ausnahme, so wäre damit die Kristallstrukturtheorie widerlegt. Es ist sehr bemerkenswert, daß sich alle bisher kristallographisch bestimmten Kristalle — es sind mehrere Tausend — zwanglos in dieses Schema hineinfügen.

Für die Kombination von Symmetrieelementen sind einige allgemeine Gesetze wichtig, welche hier nur aufgezählt, aber nicht näher begründet werden sollen. Sie ergeben sich für spezielle Fälle unmittelbar aus der räumlichen Anschauung; eine sehr einfache klare Ableitung derselben findet man z. B. bei P. NIGGLI [53]. Sie lauten:

1. Durch Kombination irgendwelcher verschiedenen Symmetrieelemente entstehen von selbst neue Symmetrieelemente.

So bedingt z. B. die in Fig. 178 vorhandene hexagonale Achse dann, wenn man noch eine digonale Achse senkrecht zu ihr hinzufügt, fünf weitere digonale Achsen, da ja die eine gegebene Digyre nunmehr durch die Deckoperation der Hexagyre in fünf weitere gleichwertige digonale Achsen übergeführt werden muß, so daß im ganzen sechs digonale Achsen entstehen.

Ein anderes Beispiel ist das in Fig. 187 wiedergegebene. Wenn man zu der digonalen Achse AA senkrecht eine Spiegelebene hinzugibt, so entsteht eine zweite digonale Achse, welche zwar der Richtung nach mit der bereits vorhandenen zusammengestellt, aber mit ihr nicht translatorisch identisch ist, wie die anderen Individuen der Parallelschar, sondern bloß gleichwertig in bezug auf die Spiegelung an der Ebene. Man nennt eine derartige digonale Achse eine zweiseitige, während die gewöhnliche digonale Achse polar genannt wird.

Fig. 187.
Digonale Achse plus senkrecht darauf stehende Spiegelebene.

2. Zwei unter einem Winkel von $\frac{360^0}{2n}$ stehende Digyren bedingen eine auf ihnen senkrecht stehende n-zählige Achse; gleichzeitig entstehen n-digonale Achsen, die alle auf der n-zähligen Achse senkrecht stehen.

3. Zwei nicht parallele, ungleichwertige Achsen bedingen stets eine dritte Achse, deren Zähligkeit und Richtung von der Zähligkeit und Richtung der gegebenen Achsen abhängt.

4. Gleichwertige Achsen können miteinander nur die Winkel der Tabelle 48 bilden.

Tabelle 48.
Winkel, welche gleichwertige Achsen miteinander bilden können.

Winkel von					können miteinander bilden:
180⁰	120⁰	90⁰	60⁰	0⁰	gleichwertige digonale Achsen
180⁰	109⁰ 28′ 16″ bzw. 70⁰ 31′ 44″	0⁰	—	—	gleichwertige trigonale Achsen
180⁰	90⁰	0⁰	—	—	gleichwertige tetragonale Achsen
180⁰	0⁰	—	—	—	gleichwertige hexagonale Achsen

Wir wollen nun beginnen, die früher aufgezählten Symmetrieelemente unter Hinblick auf die an die Spitze gestellten allgemeinen Sätze zu kombinieren:

Es gibt 5 Klassen mit polaren Achsen; die Zähligkeit der Achsen ist 1, 2, 3, 4 und 6, die Klassen werden mit C (zyklische Klassen) bezeichnet:

$$C_n^z = \left\{\mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{n}\right)\right\} = \mathfrak{A}_n^z .$$

Die Klassen 1 bis 5 besitzen also nur je eine der z-Achse parallele polare n-zählige Drehachse bzw. auf das Diskontinuum bezogen eine Parallelschar solcher Achsen.

Man kann nun Achsen dadurch miteinander kombinieren, daß man zu einer n-zähligen vertikal gestellten Hauptachse senkrecht hierzu zweizählige Nebenachsen hinzufügt und erhält hierdurch die sogenannten Diederklassen. Man bezeichnet sie mit dem Symbol D_n; sie setzen sich zusammen gemäß

$$D_n = \left\{ \mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{n}\right);\ U \right\},$$

wobei U als Symbol für Umlegung gesetzt ist und die Wirkung der digonalen Achsen zum Ausdruck bringt.

D_1 ist, wie man leicht sieht, mit C_2 identisch, da dann die Hauptachse eine Monogyre ist und als Symmetrieelemente nicht mehr in Betracht kommt, so daß nur die horizontale Digyre übrig bleibt; es ist also D_1 gleich C_2 mit einer parallel der x-Achse liegende Identitätsschar von Digyren.

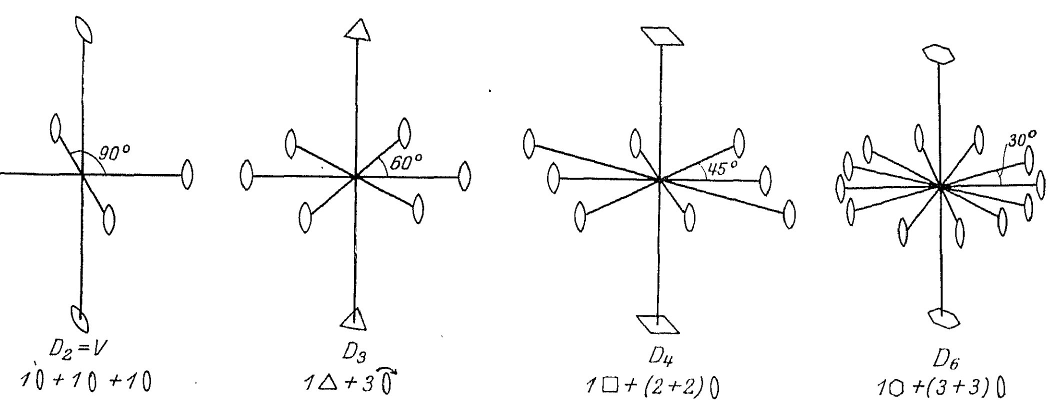


Fig. 188.
Achsenkombinationen der Diedergruppen.

D_2 bezeichnet man auch häufig als Vierergruppe und gibt ihr das Symbol V; hier entsteht durch das Hinzufügen einer zweiten Digyre von selbst eine dritte senkrecht zu den beiden vorhandenen.

Die Fig. 188 stellt die den D-Gruppen D_2, D_3, D_4 und D_6 entsprechenden Achsenkombinationen dar. Damit sind aber die geometrisch möglichen Kombinationen von Achsen noch nicht erschöpft, es gibt noch 2 Klassen, die durch folgende Achsenanordnung charakterisiert sind.

Klasse 10 besitzt drei zweiseitige gleichwertige digonale Achsen, welche miteinander rechte Winkel bilden, unterscheidet sich also von der Klasse V dadurch, daß die aufeinander senkrecht stehenden Digyren gleichwertig sind. Dieser Forderung entspricht das Vorhandensein von vier polaren trigonalen Achsen, die miteinander Winkel von $109^0\,28'\,16''$ bzw. $70^0\,31'\,44''$ bilden. Sie entsprechen den vier Raumdiagonalen eines Würfels, dessen Kanten die zuerst angegebenen digonalen Achsen bilden. Die Fig. 189a stellt diese Achsenkombination dar; sie charakterisiert die Symmetrie eines regulären Tetraeders und wird daher Tetraederklasse, abgekürzt T genannt.

Man kann auch an Stelle der drei gleichwertigen digonalen Achsen drei gleichwertige Tetragyren nehmen; in diesem Fall besitzt die entsprechende Punktanordnung vier zweiseitige trigonale Achsen, welche miteinander die oben angegebenen Winkel einschließen. Es kommen aber hier von selbst noch die sechs

zweiseitigen Digyren in den Richtungen der Würfelflächendiagonalen hinzu. Diese in Fig. 189b wiedergegebene Achsengruppierung charakterisiert die Symmetrie eines regulären Oktaeders und wird daher als Oktaederklasse (O) bezeichnet. Sie steht zur Klasse T in demselben Verhältnis wie die D-Klassen zu den C-Klassen und entsteht aus ihr durch Hinzufügen der 6 Digyren parallel den Flächendiagonalen des Würfels.

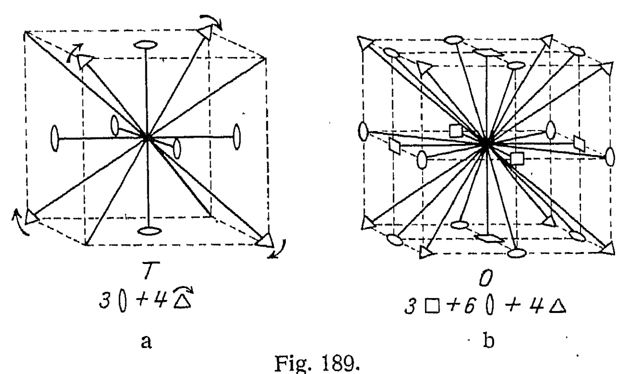


Fig. 189.
Kristallklasse 10 und 11.

Diese 11 Klassen, welche bloß durch die Kombination von Achsen zustande kommen, nennt man auch die Kristallklassen mit Achsensymmetrie erster Art.

Es gibt vier Klassen, welche nur ein zusammengesetztes Symmetrieelement, nämlich eine Drehspiegelachse besitzen. Sie sind durch eine einzählige, zweizählige, vierzählige und sechszählige Drehspiegelachse charakterisiert und in Fig. 190 dargestellt.

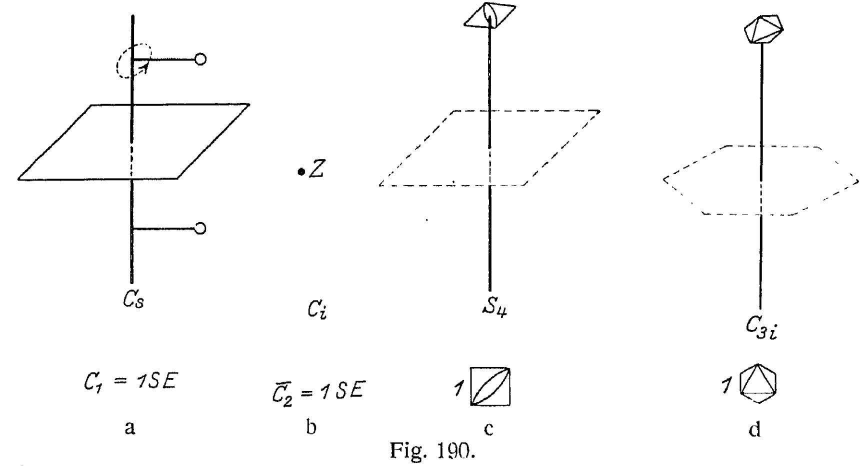


Fig. 190.
a) $\bar{C}_1$ = Spiegelebene. b) $\bar{C}_2$ = Symmetriezentrum. c) $\bar{C}_4$ = Vierzählige Drehspiegelachse. d) $\bar{C}_6$ = Sechszählige Drehspiegelachse.

Die einzählige Drehspiegelachse ist nichts anderes als eine Spiegelebene, so daß wir schreiben können

$$\bar{C}_1 = \left\{ \bar{\mathfrak{A}} \left(\frac{2\pi}{1} \right) \right\} = \left\{ S \right\} = C_s ,$$

worin durch den Index s die Deckoperation der Spiegelung angedeutet sein soll. Wir werden diese Klassen noch bei der Besprechung der Spiegelebenen und ihrer Kombinationen finden.

Eine zweizählige Drehspiegelachse

$$\bar{C}_2 = \left\{\bar{\mathfrak{A}}\left(\frac{2\pi}{2}\right)\right\} = J = Z\,,$$

ist identisch mit dem Symmetriezentrum oder Inversionszentrum. Man nennt daher diese Gruppe

$$J = Z = C_i$$

und deutet durch den Index i die Operation der Inversion an.

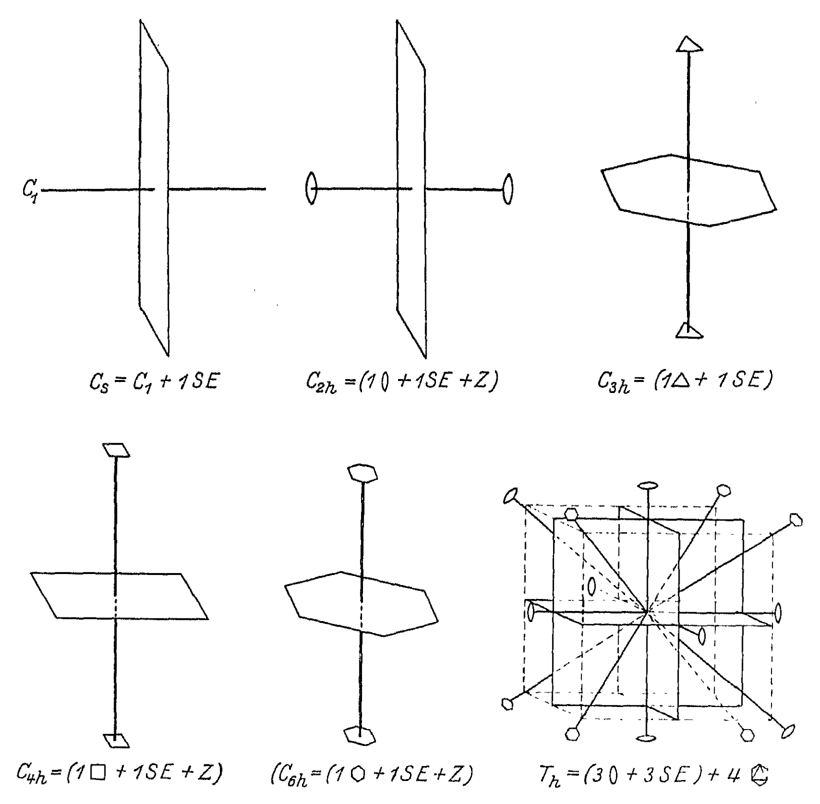


Fig. 191.

Bei C_1 und C_{2h} pflegt man die Spiegelebene senkrecht zu der horizontal liegenden b-Achse hinzuzufügen, so daß sie im Kristall vertikal zu liegen kommt. Trotzdem behält man die Bezeichnung C_{2h} bei.

Die vierzählige Drehspiegelachse verlangt eine Drehung um 90^0 um die gewählte senkrechte Achse und eine Spiegelung an einer hierzu normalen — also horizontalen — Ebene. Wir symbolisieren sie durch

$$\bar{C}_4 = \left\{\bar{\mathfrak{A}}\left(\frac{2\pi}{4}\right)\right\} = \left\{\mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{4}\right);\quad S_h\right\},$$

wobei der Buchstabe S die Spiegelung bedeuten soll und der Index h die Tatsache zum Ausdruck bringt, daß an einer zur z-Achse senkrechten, also horizontal liegenden Ebene gespiegelt wird. Diese Gruppe wird auch häufig mit

$$\bar{C}_4 = S_h = S_4$$

bezeichnet.

Die sechszählige Drehspiegelachse ist gleichwertig mit einer Trigyre plus einem Symmetriezentrum. Man bezeichnet sie daher mit

$$\bar{C}_6 = \left\{ \mathfrak{A}\left(\frac{2\pi}{3}\right),\ J \right\} = S_6 = C_{3i}.$$

Die drei Gruppen C_i, S_4, C_{3i} treten also noch zu den elf einfachen Achsengruppen hinzu, sie enthalten die Achsensymmetrien zweiter Art.

Nun haben wir noch zu den 14 vorliegenden Klassen Symmetrieebenen hinzuzufügen und zu sehen, welche neuen Kombinationen sich hierdurch ergeben. Hierbei stützen wir uns auf den Satz: Symmetrieebenen können im homogenen Diskontinuum nur senkrecht oder parallel den Achsen der Klassen 1—14 hinzugefügt werden. Unter Umständen halbieren sie die Winkel zwischen gleichwertigen Achsen.

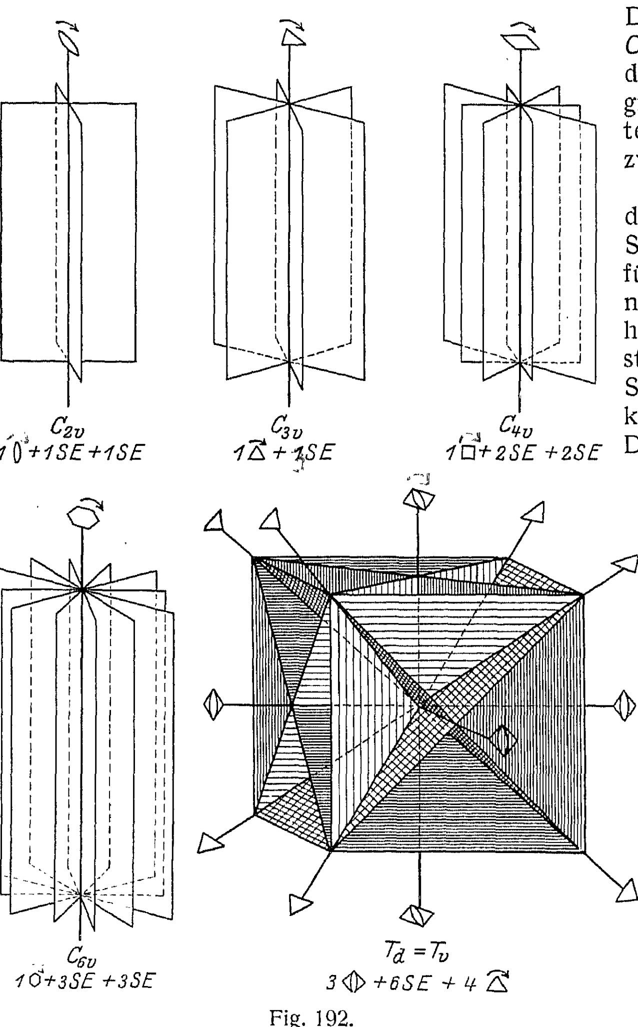


Fig. 192.
Diese fünf Klassen entstehen durch Hinzufügen von vertikalen Spiegelebenen zu den Klassen C_2, C_3, C_4, C_6 und T.

Diejenige Klasse, welche nur eine einzige Spiegelebene ohne Achse enthält, ist bereits erwähnt worden, es ist die Klasse C_s.

Fügt man zu den zyklischen Gruppen C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 und T je eine horizontal liegende Spiegelebene hinzu, so entstehen die in Fig. 191 gezeichneten Kombinationen. Sie werden mit dem Symbol C_{nh} belegt, wobei der Index h andeuten soll, daß die hinzugefügte Spiegelebene horizontale Lage besitzt. Bei T entstehen infolge der trigonalen Achse von selbst noch zwei vertikal liegende Spiegelebenen aus der einen ursprünglich hinzugefügten horizontalen Ebene, die trigonalen Achsen gehen hierdurch in hexagonale Drehspiegelachsen über; die früher polaren Digyren sind durch das Hinzufügen der Spiegelebene zweiseitig geworden.

Fünf weitere Klassen entstehen, wenn man parallel den Achsen der zyklischen Gruppen Spiegelebenen hinzufügt. Diese erhalten infolge der vertikalen Lage der hinzukommenden Spiegelebene den Index v, eventuell d. Es gibt die Klassen

$$C_{2v},\ C_{3v},\ C_{4v},\ C_{6v},\ T_v = T_d.$$

Sie sind in der Fig. 192 gezeichnet.

Fügt man zu den Klassen

C_i, S_4 und C_{3i}

Symmetrieebenen hinzu, welche senkrecht auf der Gyroide stehen, so erhält man nichts Neues, da ja dort ohnehin bereits eine Spiegelebene sich befindet; legt man die Spiegelebene aber parallel der Gyroide, so entsteht aus C_i die bereits abgeleitete Klasse C_{2h}; aus S_4 und C_{3i} entstehen die neuen Klassen

V_d und D_{3d},

welche in Fig. 193 dargestellt sind.

Nun bleibt noch übrig die Diedergruppen

$D_2 = V$, D_3, D_4, D_6 und O

durch Hinzufügen horizontaler bzw. vertikaler Spiegelebenen zu neuen Klassen auszugestalten. Infolge der senkrecht auf den Hauptachsen stehenden digonalen Achsen entstehen aus horizontal hinzugefügten Ebenen von selbst vertikale, so daß die beiden Möglichkeiten zu demselben Endresultat führen, nämlich zu fünf neuen Klassen, deren Symmetrieelemente in Fig. 194 gezeichnet sind. Sie werden durch

$$D_{2h} = V_h,\ D_{3h},\ D_{4h},\ D_{6h} \text{ und } O_h$$

symbolisiert.

V_d 1 Φ + 2 () + 2 SE D_{3d} 1 Φ + 3 () + 3 SE

Fig. 193.
Diese Klassen entstehen aus den Klassen S_4 und C_{3i} durch Hinzufügen einer vertikalen Spiegelebene.

Damit ist die Systematik erschöpft. Es gibt also

6 Klassen mit vertikalen, polaren Drehachsen = Cyklische Klassen,
C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, T

5 Klassen, die senkrecht hierzu digonale Achsen besitzen = Diederklassen,
$D_2 = V$, D_3, D_4, D_6, O

3 Klassen mit Drehspiegelachsen = Drehspiegelklassen;
C_i, S_4, $S_6 = C_{3i}$

14 Klassen, welche nur Achsen enthalten.

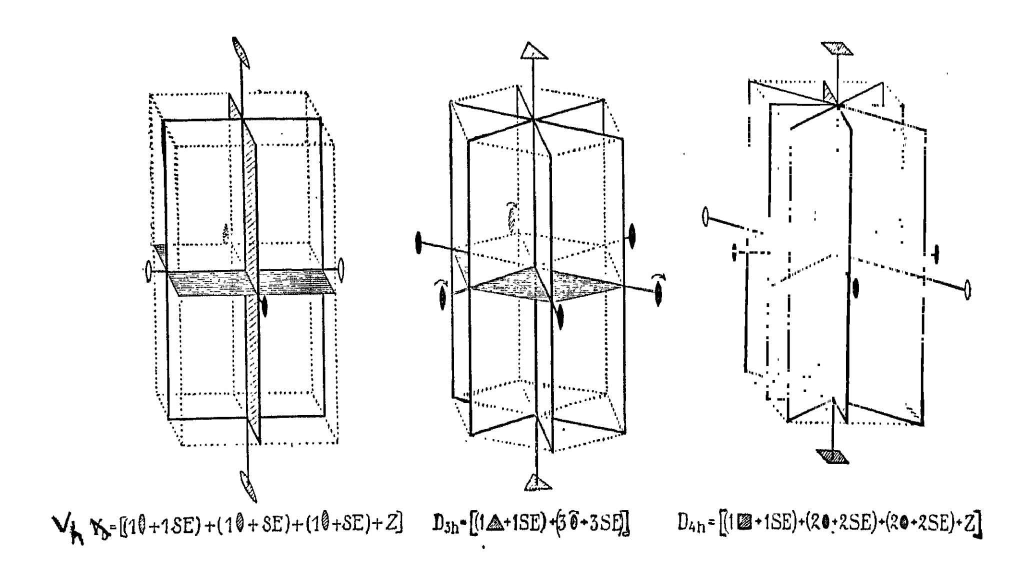
6 Klassen durch Hinzufügen horizontaler Spiegelebenen zu den cyklischen Klassen = $C_{1h} = C_s$, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}, T_h,

5 Klassen durch Hinzufügen vertikaler Spiegelebenen zu den cyklischen Klassen = C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}, $T_v = T_d$,

5 Klassen durch Hinzufügen horizontaler (oder vertikaler) Spiegelebenen zu den Diederklassen = $D_{2h} = V_h$, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}, O_h,

2 Klassen durch Hinzufügen horizontaler Spiegelebenen zu den Drehspiegelklassen = V_d, D_{3d}.

32 Klassen.



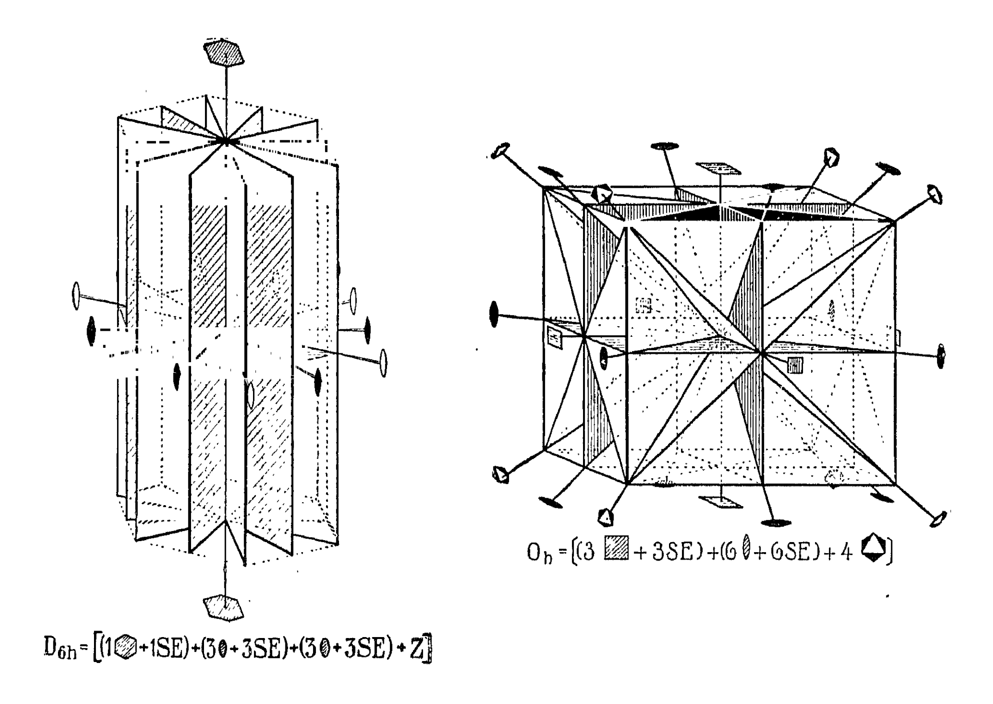


Fig. 194.

Aus den Diedergruppen entstehen durch Hinzufügen von Spiegelebenen die neuen Gruppen V_h, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h} und O_h.

Die Tabelle 49 enthält die 32 abgeleiteten Klassen mit ihren Symmetrieebenen und verschiedenartigen Bezeichnungsweisen zusammengestellt.

Erklärung der Tabelle 49.

Die erste Spalte enthält die Angabe des Kristallsystems; die beiden Klassen C_{3h} und D_{3h} sind als Anhang des rhomboedrischen Systems angeführt (vgl. S. 248). Die zweite Spalte enthält die gebräuchlichen Symbole, und zwar an erster Stelle nach P. NIGGLI, an zweiter Stelle nach R. W. G. WYCKOFF. In der dritten Spalte sind die für die Kristallklasse charakteristischen Symmetrieelemente angegeben; wiederum an erster Stelle in der von NIGGLI, an zweiter (in eckiger Klammer) in der von WYCKOFF im Anschluß an SCHÖNFLIES bevorzugten Symbolik.

Die fünfte und sechste Spalte enthalten die kristallographischen Bezeichnungen der Klassen nach SCHÖNFLIES und nach GROTH. Die siebente Spalte gibt die Zähligkeit der allgemeinen Punktlage an. Sie ist identisch mit der Zahl gleichwertiger Ebenen mit der allgemeinen Indizierung $(h\,k\,l)$.

Es bedeuten:

[1] das Symbol für die Translation.
Z, J das Symbol für die Inversion.
$SE = S =$ Spiegelebene (S_h = horizontal, S_v = vertikal).
$\widehat{()}\curlyvee = [1, A(\pi)]$ = polare digonale Achse.
$U =$ Umlegung um die X-Achse; $x\,y\,z$ geht über in $x\,\bar{y}\,\bar{z}$.
$V =$ „ „ „ Y-Achse; $x\,y\,z$ „ „ „ $\bar{x}\,y\,\bar{z}$.
$W =$ „ „ „ Z-Achse; $x\,y\,z$ „ „ „ $\bar{x}\,\bar{y}\,z$.
$\widehat{\triangle}\curlyvee = 1,\ A\left[\left(\frac{2\pi}{3}\right),\ A\left(\frac{4\pi}{3}\right)\right]$. $x\,y\,z$ geht über in $y-x,\ \bar{x},\ z$ und $\bar{y},\ x-y,\ z$.

$A(\pi)\,S_h$ bedeutet die gleichzeitige Durchführung beider Operationen, wodurch der Punkt xyz in $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ übergeht; durch $A(\pi)\,S_v$ geht $x\bar{y}z$ z. B. in $xy\bar{z}$ über. US_h führt xyz in xyz über.

Die anderen Symbole werden auf Grund dieser Angaben und auf Grund der Tabellen 47 und 48 wohl unmittelbar verständlich sein.

Für den, welcher sich in die Kristallstrukturtheorie einarbeiten soll, bedeutet der vorliegende Dualismus in der Symbolik eine recht empfindliche Erschwerung. Eine Vereinheitlichung ist in dem schon mehrfach zitierten Buch von NIGGLI durchgeführt worden. Da aber inzwischen die WYCKOFFschen Tabellen mit einer anderen, mehr an SCHÖNFLIES anknüpfenden Bezeichnungsweise erschienen sind und fast alle amerikanischen Originalarbeiten sich darauf beziehen, schien es geboten, in dieser Darstellung, die in erster Linie den praktischen Bedürfnissen dienen soll, beide Bezeichnungsweisen nebeneinander zu verwenden.

Anmerkungen.

[1]) Die in dieser Spalte aufgezählten Punktlagen erhält man, wenn man auf xyz die in Spalte 3 aufgezählten Operationen der Reihe nach anwendet.

[2]) Die zuerst angegebenen Koordinaten beziehen sich auf das rhomboedrische, die nachher angegebenen auf das gewöhnlich hexagonale Koordinatenkreuz.

[3]) In C_{3v} läßt sich die vertikale Spiegelebene (S_v) in verschiedener Weise einfügen. So, daß sie die Y- und Z-Achse enthält (S_a) und so, daß sie die Z-Achse und die Winkelhalbierende (Symmetrale) zwischen X- und Y-Achse enthält (S_s). Als erste Gruppe von Koordinaten sind wiederum die auf das rhomboedrische System bezüglichen aufgeführt; als zweite Gruppe die auf S_a, als dritte Gruppe die auf S_s bezüglichen.

[4]) Die Koordinaten beziehen sich auf S_s.

[5]) Hier läßt sich U als U_a und U_s einführen; die unter 5. angegebenen Koordinaten beziehen sich auf U_a.

[6]) Die Koordinaten beziehen sich auf U_s.

[7]) Die Koordinaten beziehen sich auf U_a.

[8]) Die Koordinaten beziehen sich auf U_s.

[9]) Wie 7.

[10]) Wie 8.

Tabelle 49.

Tabelle der 32 Kristallklassen.

Kristallsystem	Symbol	Symmetrieelemente	Koordinaten der allgemeinen Punktlage [1])	Bezeichnung nach SCHÖNFLIES	Bezeichnung nach GROTH	Zähligkeit der allg. Punktlage
Triklin	C_1	Identität [1]	$x, y, z;$	Triklin hemiedrisch	Asymmetr. od. pediale Kl.	1
	$C_i = \bar{C}_2 = S_2$	Z [1, j]	$x, y, z; -x, -y, -z;$	Triklin holoedrisch	Pinakoidale Klasse	2
Monoklin . . .	$C_s = \bar{C}_1 = C_1^h$	1 SE [1, S_h]	$x, y, z; x, y, -z;$	Monoklin hemiedrisch	Domatische Klasse	2
	C_2	1 ()ʏ [1, $A(\pi)$]	$x, y, z; -x, -y, z;$	Monoklin hemimorph	Monoklin aphenoid. Kl.	2
	$C_{2h} = C_2^h$	(1 SE + 1 ()) + Z, [1, $A(\pi)$, S_h, $A(\pi)\,S_h$]	$x, y, z; -x, -y, z; x, y, -z; -x, -y, -z;$	Monoklin holoedrisch	Monoklin prismatische Klasse	4
Rhombisch . .	$C_{2v} = C_2^v$	1 SE + 1 SE + 1 ()ʏ, [1, $A(\pi)$, S_v, $S_v\,A(\pi)$]	$x, y, z; -x, -y, z; -x, y, z; x, -y, z;$	Rhombisch hemimorph	Rhombisch pyramidale Klasse	4
	$V = D_2$	1 () + 1 () + 1 (), [1, U, V, W]	$x, y, z; x, -y, -z; -x, y, -z; -x, -y, z;$	Rhombisch hemiedrisch	Rhombisch bisphenoidische Klasse	4
	$V_h = V^h = D_2^h$	(1 SE + 1 ()) + (1 SE + 1 ()) + (1 SE + 1 () + Z [1, U, V, W, S_h, US_h, VS_h, WS_h]	$x, y, z; x, -y, z; -x, y, -z; -x, -y, z; x, y, -z$ $x, -y, z; -x, y, z; -x, -y, -z;$	Rhombisch holoedrisch	Rhombisch bipyramidale Klasse	8
Rhomboedrisch	C_3	1 △ʏ $\left[1, A\left(\frac{2\pi}{3}\right), A\left(\frac{4\pi}{3}\right)\right]$	$x, y, z; z, x, y; y, z, x^2);$ $x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z;$	Rhomboedrisch tetartoedrisch	Trigonal pyramidale Klasse	3
	$C_{3i} = C_3^i$	1 (△) = 1 △ + Z, [C_3, J]	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; -x, -y, -z; -z, -x, -y; -y, -z, -x^2); x, y, z; y-x, -x, z; -y$ $x-y, z; -x, -y, -z; x-y, x, -z; y, y-x, -z;$	Rhomboedrisch paramorph	Rhomboedrische Klasse	6
	$C_{3v} = C_3^v$	3 SE + 1 △ʏ, [C_3, S_v]	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; y, x, z; x, z, y; z, y, x^2); x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; x-y, -y, z; y, x, z; -x, y-x, z^3);$ $x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; y-x, y, z; -y, -x, z; x, x-y, z^4);$	Rhomboedrisch hemimorph	Ditrigonal pyramidale Klasse	6
	D_3	1 △ + 3 ()ʏ, [C_3, U]	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; -y, -x, -z; -x, -z, -y; -z, -y, -x^2);$	Rhomboedrisch enantiomorph	Trigonal trapezoedrische Klasse	6

			$x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; x-y, -y, -z; y, x, -z; -x, y-x, -z^{5})$; $x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; y-x, y, -z; -y, -x, -z; x, x-y, -z^{6})$;			
	$D_{3d} = D_3^d$	$(3\,SE + 3\,()) + 1$ △ $(+Z)$ $[D_3, J]$	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; -y, -x, -z; -x, -z, -y; -z, -y, -x; -x, -y, -z; -z, -x, -y; -y, -z, -x; y, x, z; x, z, y; z, y, x^{2})$; $x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; x-y, -y, -z; y, x, -z; -x, y-x, -z; -x, -y, -z; x-y, x, -z; y, y-x, -z; y-x, y, z; -y, -x, z; x, x-y, z^{7})$; $x, y, z; y-x, -y, z; -y, x-y, z; y-x, y, -z; -y, -x, -z; x, x-y, -z; -x, -y, -z; x-y, x, -z; y, y-x, -z; x-y, -y, z; y, x, z; -x, y-x, z^{8})$;	Rhomboedrisch holoedrisch	Ditrigonal skalenoedrische Klasse	12
Trigonal . . .	$C_{3h} = C_3^h$	$(1\,SE + 1$ △$)$, $[C_3, S_h]$	$x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; x, y, -z; y-x, -x, -z; -y, x-y, -z$;	Hexagonal tetartoedrisch mit trig. Achse, trigonal paramorph	Trigon…	
	$D_{3h} = D_3^h$	$(1\,SE + 1$ △$) + 3\,SE + 3\,()$ ϒ, $[D_3, S_h]$	$x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; x-y, -y, -z; y, x, -z; -x, y-x, -z; x, y, -z; y-x, -x, -z; -y, x-y, -z; x-y, -y, z; y, x, z; -x, y-x, z^{9})$; $x, y, z; y-x, -x, z; -y, x-y, z; y-x, y, -z; -y, -x, -z; x, x-y, -z; x, y, -z; y-x, -x, -z; -y, x-y, -z; y-x, y, z; -y, -x, z; x, x-y, z^{10})$;	Hexagonal hemiedrisch mit trig. Achse, trigonal holoedrisch		

Tabelle 49 (Fortsetzung).

Kristallsystem	Symbol	Symmetrieelemente	Koordinaten der allgemeinen Punktlage	Bezeichnung nach Schönflies	Bezeichnung nach Groth	Zähligk. der allg. Punktlage
Hexagonal . .	C_6	$1\,\widehat{\hexagon}^{\curlyvee}, \left[A\left(\frac{\pi}{3}\right), A\left(\frac{2\pi}{3}\right), A(\pi), A\left(\frac{4\pi}{3}\right), A\left(\frac{5\pi}{3}\right)\right]$	$x, y, z; y, y-x, z; y-x, -x, z; -x, -y, z; -y, x-y, z; x-y, x, z;$	Hexagonal tetartoedrisch	Hexagonal pyramidale Klasse	6
	$C_{6h} = C_6^h$	$(1\,SE + 1\,\hexagon) + Z,$ $[C_6, S_h]$	$x, y, z; y, y-x, z; y-x, -x, z; -x, -y, z; -y, x-y, z; x-y, x, z; x, y, -z; y, y-x, -z; y-x, -x, -z; -x, -y, -z; -y, x-y, -z; x-y, x, -z;$	Hexagonal paramorph	Hexagonal bipyramidale Klasse	12
	$C_{6v} = C_6^v$	$3\,SE + 3\,SE + 1\,\widehat{\hexagon}^{\curlyvee},$ $[C_6, S_v]$	$x, y, z; y, y-x, z; y-x, -x, z; -x, -y, z; -y, x-y, z; x-y, x, z; -x, y-x, z; y-x, y, z; y, x, z; x, x-y, z; x-y, -y, z; -y, -x, z;$	Hexagonal hemimorph	Dihexagonal pyramidale Klasse	12
	D_6	$1\,\hexagon + (3+3)\,(), [C_6, U]$	$x, y, z; y, y-x, z; y-x, -x, z; -x, -y, z; -y, x-y, z; x-y, x, z; -x, y-x, -z; y-x, y, -z; y, x, -z; x, x-y, -z; x-y, -y, -z; -y, -x, -z;$	Hexagonal enantiomorph	Hexagonal trapezoedrische Klasse	12
	$D_{6h} = D_6^h$	$(1\,SE + 1\,\hexagon) + (3\,SE + 3\,()) + (3\,SE + 3\,()) + Z, [D_6, S_h] = [D_6, J]$	$x, y, z; y, y-x, z; y-x, -x, z; -x, y-x, -z; y-x, y, -z; y, x, -z; -x, -y, -z; -y, x-y, -z; x-y, x, -z; x, x-y, z; x-y, -y, z; -y, -x, z; -x, -y, z; -y, x-y, z; x-y, x, z; x, x-y, -z; x-y, -y, -z; -y, -x, -z; x, y,$ [illegible]	Hexagonal holoedrisch	Dihexagonal bipyramidale Klasse	24

	$1 \square^{\curlyvee} \left\| 1,\ A\left(\frac{\pi}{2}\right),\ A(\pi),\ A\left(\frac{3\pi}{2}\right)\right]$	$x, y, z; -y, x, z; -x, -y, z; y, -x, z;$	Tetragonal tetartoedrisch	Tetragonal pyramidale Klasse	4
$C_{4h} = C_4^h$	$(1\,SE + 1\,\square) + Z, \left[1, A\left(\frac{\pi}{2}\right), A(\pi), A\left(\frac{3\pi}{2}\right), S_h, S_h A\left(\frac{\pi}{2}\right), S_h A(\pi), S_h A\left(\frac{3\pi}{2}\right)\right]$	$x, y, z; -y, x, z; -x, -y, z; y, -x, z; x, y, -z; -y, x, -z; -x, -y, -z; y, -x, -z; x, y, z; -y, x, z; -x, -y, z; y, -x, z; -x, -y, -z; y, -x, -z; x, y, -z; -y, x, -z;$	Tetragonal paramorph	Tetragonal bipyramidale Klasse	8
$C_{4v} = C_4^v$	$2\,SE + 2\,SE + 1\,\widehat{\square}^{\curlyvee}, [C_4, S_v]$	$x, y, z; -y, x, z; -x, -y, z; y, -x, z; -x, y, z; y, x, z; x, -y, z; -y, -x, z;$	Tetragonal hemimorph	Ditetragonal pyramidale Klasse	8
D_4	$1\,\square + (2+2)\,(), [C_4, U]$	$x, y, z; -y, x, z; -x, -y, z; y, -x, z; x, -y, -z; -y, -x, -z; -x, y, -z; y, x, -z;$	Tetragonal enantiomorph	Tetragonal trapezoedrische Klasse	8
$D_{4h} = D_4^h$	$(1\,SE + 1\,\square) + (2\,SE + 2\,()) + 2\,SE + 2\,()) + Z; [D_4, S_h] = [D_4, J]$	$x, y, z; -y, x, z; -x, -y, z; y, -x, z; x, -y, -z; -y, -x, -z; -x, y, -z; y, x, -z; x, y, -z; -y, x, -z; -x, -y, -z; y, -x, -z; x, -y, z; -y, -x, z; -x, y, z; y, x, z;$	Tetragonal holoedrisch	Ditetragonal bipyramidale Klasse	16
$S_4 = \bar{C}_4$	$1\,\lozenge, \left[S_h A\left(\frac{\pi}{2}\right), A(\pi), S_h A\left(\frac{3\pi}{2}\right)\right]$	$x, y, z; -y, x, -z; -x, -y, z; y, -x, -z;$	Tetragonal tetartoedrisch zweiter Art	Tetragonal bisphenoidische Kl.	4
$V_d = V^d = D^d$	$(2\,SE + 2\,()) + 1\,\lozenge, [1, U, V, W, S_d, U S_d, V S_d, W S_d]$	$x, y, z; x, -y, -z; -x, y, -z; -x, -y, z; y, x, z; -y, x, -z; y, -x, -z; -y, -x, z;$	Tetragor[illegible] hemiedrisch zweiter A[illegible] (sphenoidisch)	Tetragonal skalenoedrische Klasse (didigonal)	8

Tabelle 49 (Fortsetzung).

Kristallsystem	Symbol	Symmetrieelemente	Koordinaten der allgemeinen Punktlagen	Bezeichnung nach SCHÖNFLIES	Bezeichnung nach GROTH	Zähligk. der allg. Punktlage
Kubisch . . .	T	$3\,() + 4\,\widehat{\triangle}\Upsilon \Big[1, U, V, W, A\left(\frac{2\pi}{3}\right), A_1\left(\frac{2\pi}{3}\right), A_2\left(\frac{2\pi}{3}\right), A_3\left(\frac{2\pi}{3}\right), A\left(\frac{4\pi}{3}\right), A_1\left(\frac{4\pi}{3}\right), A_2\left(\frac{4\pi}{3}\right), A_3\left(\frac{4\pi}{3}\right)\Big]$	$x, y, z; x, -y, -z; -x, y, -z; -x, -y, z; z, x, y; -z, x, -y; -z, -x, y; z, -x, -y; y, z, x; -y, -z, x; y, -z, -x; -y, z, -x;$	Kubisch tetartoedrisch	Tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse	12
	$T_h = T^h$	$(3\,SE + 3\,()) + 4\,\triangle + Z\,[T, S_h] = [T, J];$	wie bei T, außerdem noch $-x, -y, -z; -x, y, z; x, -y, z; x, y, -z; -z, -x, -y; z, -x, y; z, x, -y; -z, x, y; -y, -z, -x; y, z, -x; -y, z, x; y, -z, x;$ $\}\,M$	Kubisch paramorph	Dyakisdodekaedrische Klasse	24
	$T_d = T^d$	$6\,SE + 3\,() + 4\,\widehat{\triangle}\Upsilon$ $[T, S_d]$	wie bei T, außerdem noch $y, x, z; -y, x, -z; y, -x, -z; -y, -x, z; x, z, y; x, -z, -y; -x, z, -y; z, y, x; -z, -y, x; z, -y, -x;$ $\}\,N$	Kubisch hemimorph	Hexakistetraedrische Klasse	24
	O	$3\,\square + 6\,() + 4\,\triangle$ $\Big[U_1, U_2, B\left(\frac{\pi}{2}\right), B\left(\frac{3\pi}{2}\right), V_1, V_2, B_1\left(\frac{\pi}{2}\right), B_1\left(\frac{3\pi}{2}\right), W_1, W_2, B_2\left(\frac{\pi}{2}\right), B_2\left(\frac{3\pi}{2}\right)\Big]$	wie bei T, außerdem noch $-x, -y, -z; y, -x, z; -y, x, z; y, -x, z; -y, x, z; y, x, -z; -x, -z, -y; -x, z, y; x, z, -y; x, -z, y; -z, -y, -x; z, y, -x; z, -y, x; -z, y, x;$ $\}\,P$	Kubisch enantiomorph	Pentagonikositetraedrische Klasse	24
	$O_h = O^h$	$(3\,SE + 3\,\square) + (6\,SE + 6\,()) + 4\,() + Z;$ $[O, S_h] = [O, J]$	wie bei T; außerdem noch $M + N + P$	Kubisch holoedrisch	Hexakisoktaedrische Klasse	48

Zur vierten Spalte der Tabelle sei folgendes bemerkt:

Denkt man sich an irgendeiner Stelle des Raumes, welcher von den Symmetrieoperationen beherrscht wird, z. B. an die Stelle P der Fig. 195 einen Massenpunkt gebracht, so wird er durch die vorhandenen Symmetrieelemente in eine Reihe von anderen gleichwertigen Punktlagen übergeführt. Die Symmetrieelemente vervielfachen einen gegebenen Punkt so lange, bis die Gesamtheit der vorgeschriebenen Deckoperation mit ihm durchgeführt worden ist: aus einem Punkt entsteht also eine gewisse Zahl gleichwertiger Punkte. Man nennt diese Zahl Z die Zähligkeit einer Punktlage in bezug auf die vorhandenen Symmetrieoperationen, in Fig. 195 also in bezug auf die tetragonale Achse und die darauf senkrechte Spiegelebene.

In der Spalte 4 der Tabelle 49 sind die Koordinaten aller derjenigen Punkte aufgeschrieben, welche mit dem Punkt (x, y, z) kristallographisch gleichwertig sind; die Zähligkeit dieser (allgemeinsten Punktlage) ist in Spalte 7 angegeben.

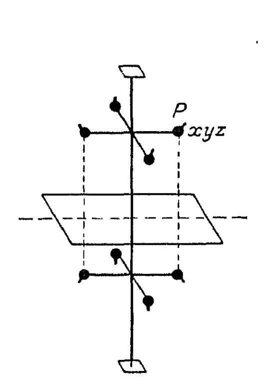


Fig. 195.
Der Punkt P wird durch die vorhandenen Symmetrieelemente im ganzen in acht Lagen gebracht. 8 = Zähligkeit.

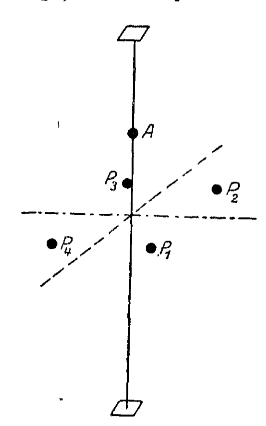


Fig. 196.
Zähligkeit des Punktes P_1 abseits der Achse = 4.
Zähligkeit des Punktes A auf der Achse = 1.

Man nennt diese Punktlage deswegen die allgemeinste, weil der Punkt mit den Koordinaten (x, y, z) ein beliebiger Punkt des Raumes ist, welcher nach allen drei Richtungen frei bewegt werden kann (3 „Freiheitsgrade"), er liegt also nicht in einer bestimmten Ebene des Diskontinuums und auch nicht auf einer bestimmten ausgezeichneten Achse. Würde er auf derartig ausgezeichneten Ebenen oder Achsen, welche im Diskontinuum natürlich stets Symmetrieelemente sein werden, liegen, so würde seine Zähligkeit (bzw. die Zahl seiner Freiheitsgrade) geringer werden, denn, wie man aus der Fig. 196 entnehmen kann, wird durch eine tetragonale Achse ein Punkt P_1, welcher abseits der Achse liegt, im ganzen in vier gleichwertige Lagen P_1, P_2, P_3, P_4 gebracht, während ein Punkt A, welcher auf der Achse sich befindet, durch die aufeinanderfolgenden Drehungen um 90^0 bloß viermal mit sich selbst zur Deckung gelangt. Die Zähligkeit der Punktlage P abseits der Achse ist also vier, die auf der Achse eins. Die Spalte 4 der Tabelle 49 enthält also die Koordinaten, die Spalte 7 die Zähligkeiten der höchstzähligen Punktlage der betreffenden Kristallklasse.

Das Schema dieser Tabelle beansprucht folgende Bedeutung:

Wenn die Kristalle wirklich reell homogene Diskontinua sind, müssen mit Hilfe der gewöhnlich physikalischen und geometrischen Untersuchungsmethoden in bezug auf die Symmetrieverhältnisse

gerade die und nur die 32 dort genauer definierten Klassen unterscheidbar sein.

Diese Forderung stimmt mit der Erfahrung vollkommen überein; man hat noch keinen Kristall gefunden, der sich nicht in eine der 32 Klassen hätte einordnen lassen; nur von 3 Klassen, nämlich S_4, C_{3h} und D_{3h} sind bis jetzt nur wenige und zum Teil nur vermutungsweise Vertreter bekannt, alle andern finden sich in zahlreichen Beispielen realisiert.

3. Die Symmetrieelemente des Diskontinuums (Ableitung der 230 Raumsysteme).

Bei der Ableitung der Kristallklassen wurde vorausgesetzt, daß die Kristalle reell homogene Diskontinua seien[1]), als Unterscheidungsmerkmale für die verschiedenen Klassen wurden aber nur diejenigen Symmetrieeigenschaften verwendet, die man durch makroskopisch-physikalische und geometrische Messungen am Scheinkontinuum feststellen kann. Zur weiteren Verfeinerung dieser Systematik haben wir die anzuwendenden Unterscheidungsmerkmale noch zu verfeinern und anzunehmen, daß man auch noch den raumgittermäßigen Aufbau des Kristalls selbst in Betracht ziehen könne. Dieser raumgittermäßige Aufbau besagt, daß jedes makroskopische Symmetrieelement als Parallelschar von identischen Symmetrieelementen auftritt, welche alle einander parallel liegen und durch identische Gitterpunkte hindurchgehen und daß bei Translation um gewisse kleine Beträge von der Größenordnung 10^{-8} cm in bestimmten Richtungen der ganze Kristall mit sich selbst zur Deckung gelangt. Es kommt also bei Berücksichtigung der reellen Diskontinuität auch noch die Translation um ganz bestimmte Beträge in ganz bestimmten Richtungen als neue Deckoperation zu den bereits erwähnten hinzu. Wir haben sie demgemäß mit den bisher aufgezählten Gruppen von Symmetrieelementen einfach zu kombinieren, um überhaupt alle für das Diskontinuum möglichen Deckoperationen zu erhalten. Durch diese Hinzunahme einer neuen Deckoperation wird jede der 32 Kristallklassen noch weiter zu unterteilen sein und zwar dadurch, daß man bald dem einen, bald dem anderen der ihr zukommenden Symmetrieelemente auch noch die Translation hinzufügt. Auf diese Weise entstehen die 230 Raumsysteme oder Raumgruppen.

Die zusammengesetzten Deckoperationen, durch deren Hinzunahme diese Verfeinerung erfolgt, sind:

Drehung + Translation = Schraubung, und
Spiegelung + Translation = Gleitspiegelung;

ihre Besprechung soll an die Spitze gestellt und nachher die Ableitung der 230 Gruppen angedeutet werden.

Die Schraubung. Betrachten wir die Fig. 197! Die als Kugel gedachten Massenpunkte gehen dadurch ineinander über, daß man eine Drehung um 90° um die Achse A und gleichzeitig eine Verschiebung parallel zu dieser Achse um einen bestimmten Betrag vornimmt. Damit nach einer Drehung um 360° der Punkt P wieder in der translatorisch identischen Lage P' erscheint, damit also die Strecke PP' eine Identitätsperiode sei, muß die Parallelverschiebung bei einer Drehung um 90° gerade $1/4$ der Identitätsperiode PP' betragen.

Eine derartige Deckoperation nennt man eine tetragonale Schraubenachse. Sie gibt folgende Vorschrift: Man drehe den gegebenen Punkt um $\frac{2\pi}{4}$ um die Achse A und verschiebe ihn in Richtung der Achse um $\frac{J}{4}$, wobei J der Abstand

[1]) Durch diese Voraussetzung wird z. B. die Zahl der möglichen Drehachsen auf ein-, zwei-, drei-, vier- und sechszählige eingeschränkt.

der Punkte PP' bedeutet. Man kann bei dieser Art von Deckoperationen mehrere Fälle unterscheiden, je nachdem, ob man die Drehung rechtsgängig oder linksgängig ausführt und erhält auf diese Weise eine rechte und eine linke Schraubenachse, zwei Gebilde, welche sich zueinander verhalten wie die rechte und die linke Hand. Sie gehen durch Spiegelung ineinander über und heißen einander enantiomorph.

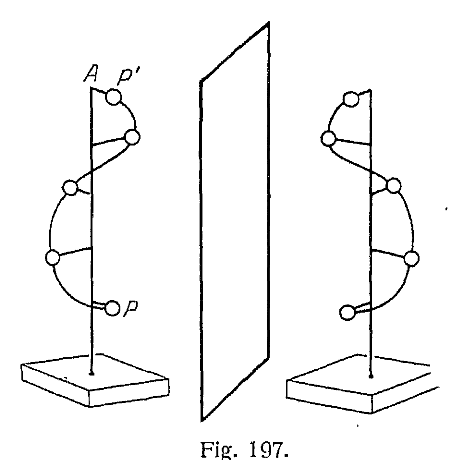


Fig. 197.
Rechts- und linksdrehende tetragonale Schraubenachse.

Fragt man wiederum nach allen möglichen Kombinationen von Translation und Drehung, so kommt man dazu, daß die Drehwinkel der Schraubenachsen ebenfalls nur

360°, 180°, 120°, 90° und 60°

betragen können. Denn hinsichtlich der Identitätsperioden bleibt sich für eine n-zählige Schraubenachse alles genau so wie für eine n-zählige Drehachse. Die hinzukommende Parallelverschiebung spielt für die Drehung selbst keine Rolle. Es ergibt sich ferner das Gesetz: Die Schraubungskomponente, d. i. die mit der Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ verbundene Translation in Richtung der Drehachse muß stets $\frac{h}{n}$ des Identitätsabstandes sein (wobei h eine kleine ganze Zahl ist). Bei einer digonalen Schraubenachse hat man also um $180 = \frac{2\pi}{2}$ Grade zu drehen und um die halbe Identitätsperiode parallel der Drehachse zu verschieben. Bei der trigonalen Achse um $\frac{J}{3}$, $\frac{2J}{3}$; usw.

Die Fig. 198 zeigt als Beispiel die einer zweizähligen Drehachse und einer zweizähligen Schraubenachse entsprechende Punktanordnung. Die Drehachse führt den Punkt 1 in den auf gleicher Höhe befindlichen Punkt 2 über; der Winkel, um welchen gedreht werden muß, ist 180°. Im Identitätsabstand J wiederholen sich die beiden Punkte in gleicher Lage; die Schraubenachse mit der Schraubenkomponente ist als Fig. 198b dargestellt. Der Punkt 1 geht durch sie in den Punkt 2 über, er wurde nach der Drehung um 180° noch um einen Betrag $\frac{J}{2}$ parallel zur Achse verschoben. Ein Windungssinn der Achse ist hier nicht erkennbar, rechter und linker Windungssinn ist gleichzeitig vorhanden. Eine digonale Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{2J}{2}$ wäre einer digonalen Drehachse identisch.

Trigonale Achsen gibt es dreierlei, wie dies die Fig. 199 erkennen läßt. Links ist die trigonale Drehachse gezeichnet, man kann sie auch als Schraubenachse mit der Schraubungskomponente J auffassen; der Punkt 1 wird um 120° im Sinne des Uhrzeigers gedreht, dann parallel der Achse um J verschoben und geht auf diese Weise in den Punkt 2′ über. Dasselbe gilt von den anderen Punkten 2 und 3, welche in 3′ bzw. 1′ übergehen. Die nächste Zeichnung stellt eine trigonale linksgewundene Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{J}{3}$ dar. Der Punkt 1 geht dadurch in den Punkt 2 über, daß man ihn zuerst im Sinne des

Uhrzeigers um 120° dreht und dann in der positiven Achsenrichtung, also nach oben um $\frac{J}{3}$ verschiebt. Durch dieselbe Operation erhält man aus dem Punkt 1′

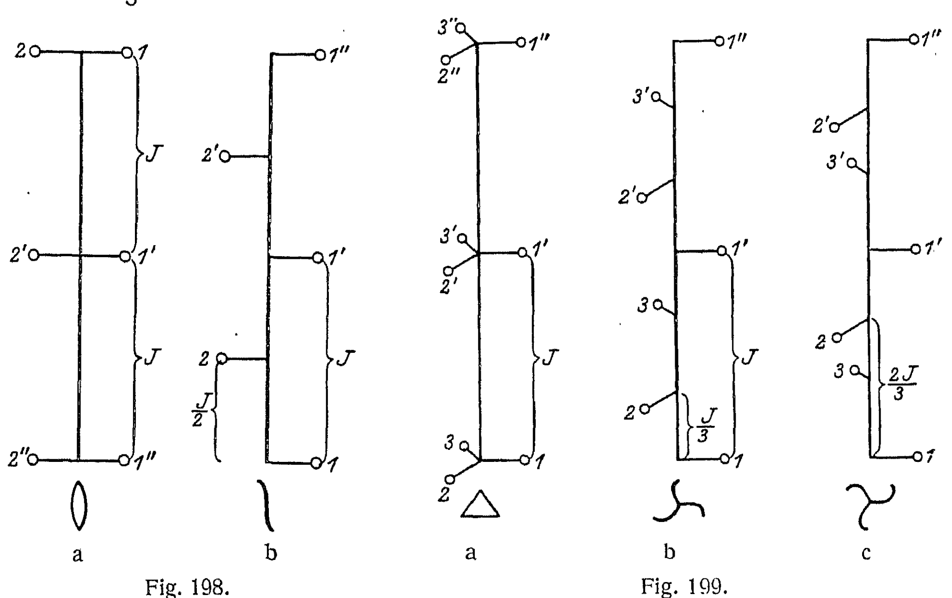


Fig. 198.
a = Digonale Drehachse; b = digonale Schraubenachse.

Fig. 199.
a = Trigonale Drehachse; b = linke, c = rechte trigonale Schraubenachse.

den Punkt 2′ usw. Das dritte Bild der Fig. 199 zeigt eine rechtsgewundene trigonale Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{J}{3}$. Die Deckoperation besteht hier in einer Drehung von 120° entgegen dem Sinne des Uhrzeigers und wiederum aus einer Verschiebung parallel der positiven Achsenrichtung um $\frac{J}{3}$. Auf diese Weise geht der Punkt 1 in den Punkt 3 über, dieser in den Punkt 2 usw. Man kann diese rechtsgewundene Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{J}{3}$ auch auffassen als linksgewundene Schraubenachse in der Komponente $\frac{2J}{3}$. Durch diese Deckoperation wird nämlich der Punkt 1 zunächst im Sinne des Uhrzeigers um 120° gedreht und dann um $\frac{2J}{3}$ längs der positiven

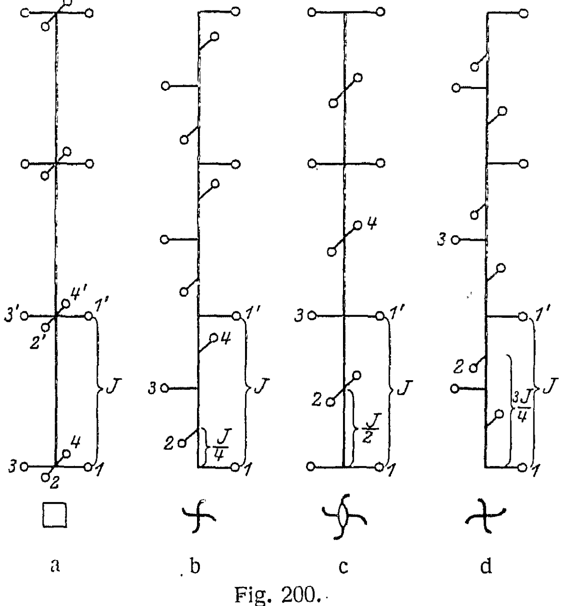


Fig. 200.
a = Drehachse; b = linke Schraubenachse mit $J/4$; c = Schraubenachse mit $J/2$; d = rechte Schraubenachse mit $J/4$.

Achsenrichtung (also nach oben) verschoben, so daß er in die Lage 2 kommt. Aus 2 erhält man dann durch Ausführung derselben Deckoperation 3′, so daß man, da zu jedem Punkt ein identischer im Abstand $\frac{3J}{3} = J$ gehört, dieselbe Punktanordnung erhält, welche in Fig. 199c gezeichnet ist.

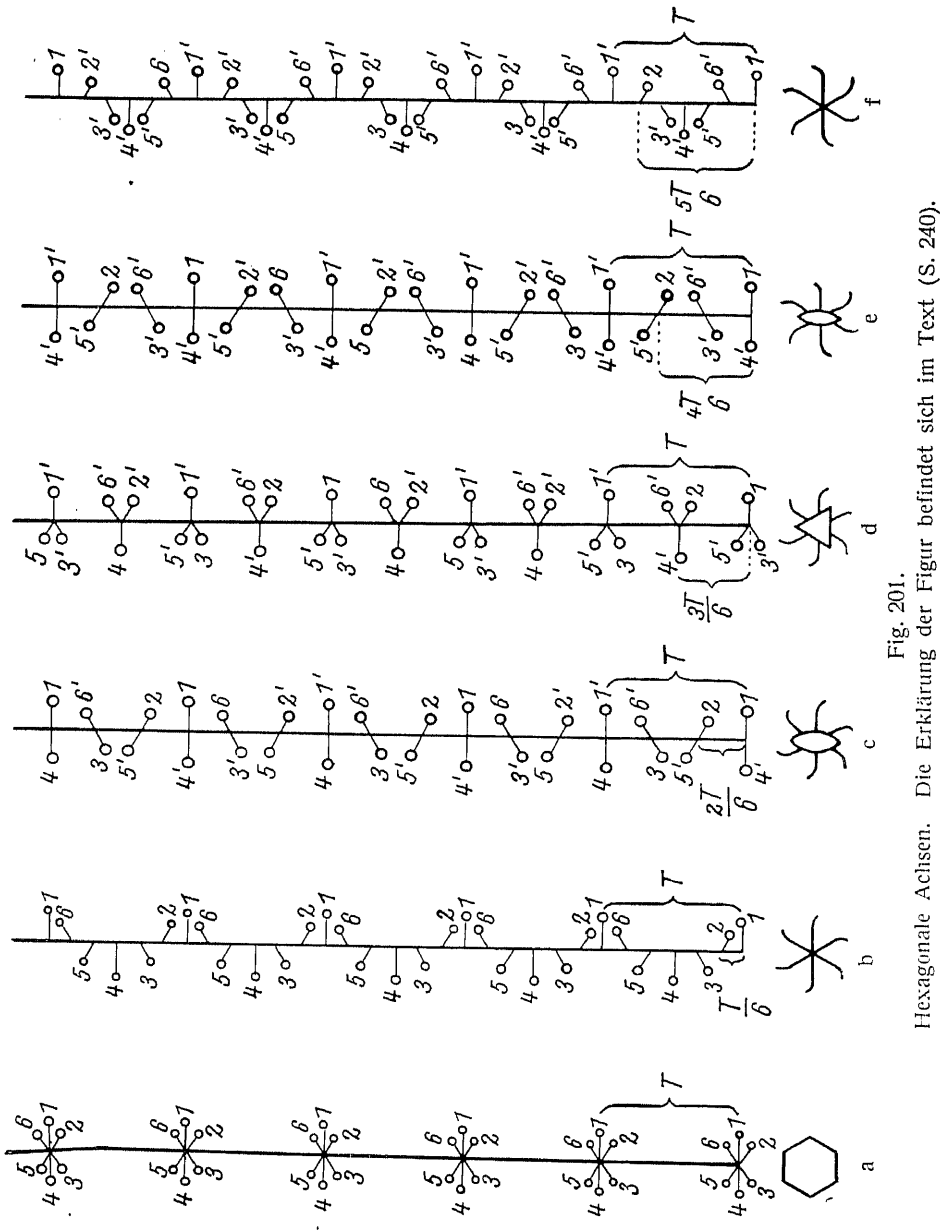
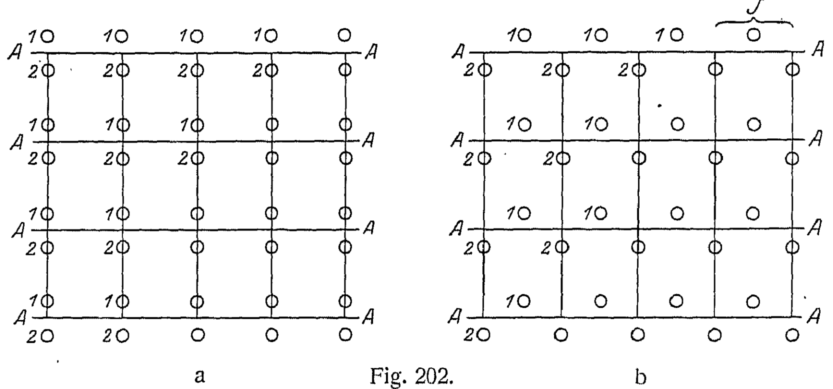


Fig. 201. Hexagonale Achsen. Die Erklärung der Figur befindet sich im Text (S. 240).

Es gibt viererlei vierzählige Achsen, welche in Fig. 200 nebst ihren Symbolen gezeichnet sind. Ganz links steht die vierzählige Drehachse, dann kommt die vierzählige linksgewundene Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{J}{4}$. Fig. 200c ist die vierzählige links- oder rechtsgewundene Schraubenachse mit der

Schraubungskomponente $\frac{2J}{4} = \frac{J}{2}$, sie ist gleichzeitig eine digonale Drehach die Fig. 200d endlich stellt eine rechtsgewundene tetragonale Schraubenachse r der Schraubungskomponente $\frac{J}{4}$ dar, die mit einer linksgewundenen Achse v der Komponente $\frac{3J}{4}$ identisch ist.

Die sechserlei möglichen sechszähligen Schraubenachsen sind in Fig. 2 aufgezeichnet. Es sind die sechszählige Drehachse (a), die sechszählige rech gewundene Schraubenachse mit der Komponente $\frac{J}{6}$ (f), die sechszählige rech gewundene Schraubenachse mit der Komponente $\frac{2J}{6}$ (e), sie ist identisch n einer zweizähligen Drehachse. Die sechszählige Schraubenachse mit der Ko ponente $\frac{J}{2}$; sie ist identisch mit einer dreizähligen Drehachse. Ein bestimmt Windungssinn läßt sich an ihr nicht feststellen. Die sechszählige rechtsgewunde Schraubenachse mit der Komponente $\frac{4J}{6}$, sie entspricht wiederum ein diagonalen Drehachse (c). Als Bild (b) ist die rechtsgewundene hexagona Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{5J}{6}$ gezeichnet, welche auc als linksgewundene Achse mit der Komponente $\frac{J}{6}$ aufgefaßt werden kann. D Tab. 50 gibt eine Übersicht über alle möglichen Kombinationen von Drehung un Translation, nebst ihren Bezeichnungen und nebst den für die Koordinater formation maßgebenden Koeffizienten.



a Fig. 202. b

1 und 2 werden durch Spiegelung ineinander übergeführt. 1 und 2 werden durch Gleitspiegelung ineinander übergeführt.

Die Gleitspiegelung. Kombiniert man die Spiegelung mit der Translation, so kommt man zur Gleitspiegelung; sie steht zur gewöhnlichen Spiegelung in demselben Verhältnis wie die Schraubung zur gewöhnlichen Drehung. In der Fig. 202a sind z. B. die auf dem ebenen Netz in den Geraden AA senkrecht stehenden Ebenen gewöhnliche Spiegelebenen. Jedes Teilchen 1 wird in ein Teilchen 2 durch Spiegelung übergeführt und umgekehrt. Auch in Fig. 202b sind sämtliche Teilchen 1 durch Spiegelung in denselben Ebenen aus den Teilchen 2 hervorgegangen, aber hier ist zu der Spiegelung an den genannten Ebenen noch eine Parallelverschiebung in der Richtung AA um den Betrag $\frac{J}{2}$ hinzugetreten.

Tabelle 50.

Übersicht über die Schraubenachsen.

Benennungen	Koordinatentransformation der Deckoperation	Drehwinkel der Deckbewegung	Symbole
Zweizählige Schraubenachse Dihelicogyre two fold screw axis	Wie in Tabelle 46, nur statt der z-Koordinate $1 + \frac{J}{2}$	wie in Tabelle 46, nur verbunden mit einer Schraubung um die von der 2. Kolonne angegebenen Bruchteile von J.	$\mathfrak{A}(\omega, t)$ (SCHÖNFLIES) (NIGGLI)
Dreizählige Schraubenachse, Trihelicogyre three fold screw axis	Wie in Tabelle 46, nur statt der z-Koordinate $1 + \frac{J}{3}$ bzw. $1 + \frac{2J}{3}$		
Vierzählige Schraubenachse, Tetrahelicogyre four fold screw axis	Wie in Tabelle 46, nur statt der z-Koordinate $1 + \frac{J}{4}$, $1 + \frac{3J}{4}$, $1 + \frac{J}{2}$		
Sechszählige Schraubenachse, Hexahelicogyre six fold screw axis	Wie in Tabelle 46, nur statt der z-Koordinate $1 + \frac{J}{6}$, $1 + \frac{5J}{6}$, $1 + \frac{2J}{6}$, $1 + \frac{4J}{6}$, $1 + \frac{3J}{6}$		

Die Spiegelung an den Ebenen *AA* allein wäre keine Deckoperation, ebensowenig wie die Translation allein. Diese Kombination von Spiegelung und Translation nennt man Gleitspiegelung, die Ebenen, die für die Deckoperation charakteristisch sind, heißen Gleitspiegelebenen. Die kleinste zu einer Gleitspiegelebene gehörige Parallelverschiebung heißt die Gleitkomponente, sie ist stets gleich dem halben Identitätsabstand in der Gleitrichtung.

Damit sind alle geometrisch möglichen Kombinationen von Schraubung bzw. Spiegelung mit der Translation erschöpft; Diskontinua, welche sich in ihrer Symmetrie nur dadurch voneinander unterscheiden, daß sie an Stelle von Drehachsen gleichzählige Schraubenachsen besitzen, sind für makroskopisch physikalische und geometrische Untersuchungsmethoden nicht mehr unterscheidbar, da ja der einzige Unterschied der ist, daß in dem einen Fall nur eine Drehung um einen bestimmten Winkel nötig ist, um das Gebilde mit sich selbst zur Deckung zu bringen, im anderen Fall aber dieselbe Drehung und noch dazu eine Parallelverschiebung des ganzen Kristalls um eine Größe von der Ordnung 10^{-8} cm. Das letztere kann man natürlich makroskopisch nicht merken. Raumsysteme oder Raumgruppen, welche sich nur durch die verschiedenen Schraubungskomponenten bei gleicher Achsenzähligkeit voneinander unterscheiden, besitzen für die makroskopische Bestimmung die gleiche Symmetrie, gehören also zur gleichen Kristallklasse. Erst wenn man auch die feineren Eigenschaften der Achsen, nämlich ihre Schraubungskomponenten feststellen kann, ist es möglich, die Kristallklassen noch in die Raumgruppen zu unterteilen und einen speziell gegebenen Kristall in eine bestimmte der 230 Raumgruppen einzuordnen.

Die große Bedeutung der Röntgenanalyse liegt nun gerade darin, daß sie gestattet, diese Schraubungskomponenten experimentell festzustellen, so daß man durch die Deutung der Röntgeninterferenzbilder in der Lage ist, die Einteilung eines gegebenen Kristalls bis zur Feststellung seiner Raumgruppe zu treiben, während man bisher stets bei der Angabe der Kristallklasse stehen bleiben mußte.

Hierdurch ergibt sich zunächst eine genauere Möglichkeit, die Gültigkeit der kristallographischen Strukturtheorie zu überprüfen. Denn, wie wir früher gefordert haben: alle existierenden Kristalle müssen die Einordnung in eine bestimmte Kristallklasse zulassen, so müssen wir jetzt weitergehend fordern: Jede röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur muß sich einer bestimmten Raumgruppe zuteilen lassen, eine Forderung, welche an dem bisher vorliegenden experimentellen Material eine volle Bestätigung erfahren hat.

Makroskopisch lassen sich auch eine Gleitspiegelebene und eine Spiegelebene nicht voneinander unterscheiden, da man die Translation um $\frac{J}{2}$ in irgendeiner Richtung mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht ermitteln kann. Auch hier ergänzt die Röntgenanalyse die makroskopische Beobachtung, indem sie, wie bei den Schraubenachsen, auch hier die zusätzliche Translation festzustellen gestattet.

Zur Durchführung der verfeinerten Systematik hat man also zu untersuchen, wie sich in einer vorgegebenen Kristallklasse der Reihe nach die Drehachsen durch Schraubenachsen und die Spiegelebenen durch Gleitspiegelebenen ersetzen lassen, ohne daß dabei ein Widerspruch mit der Grundvoraussetzung des reell homogenen Diskontinuums entsteht. Dies ist bei den meisten Symmetrieklassen in verschiedener Weise möglich, so daß man jeder Klasse mehrere Raumgruppen zuordnen kann. Man unterscheidet sie symbolisch dadurch voneinander, daß man dem Symbol der Symmetrieklasse noch einen oberen Index hinzufügt. Um anzudeuten, daß sich die Symmetrieoperationen jetzt nicht mehr wie früher auf das Scheinkontinuum, sondern auf das reelle Diskontinuum beziehen, schreibt man die Symbole im ersteren Fall in lateinischen, im letzteren Fall in gotischer

Lettern. Die Symmetrieklasse C_3 besitzt z. B., wie man sich leicht überlegen kann, vier Raumgruppen:

$$\mathfrak{C}_3^1,\ \mathfrak{C}_3^2,\ \mathfrak{C}_3^3,\ \mathfrak{C}_3^4.$$

$\mathfrak{C}_3^1$ ist dadurch charakterisiert, daß alle trigonalen Achsen Drehachsen sind; sie liegen parallel der c-Achse und haben in der ab-Ebene die in Fig. 203a gezeichneten Fußpunkte.

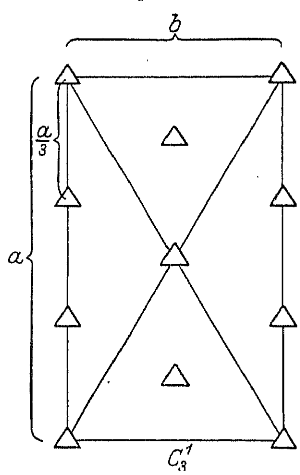


Fig. 203a.

Fußpunkte der trigonalen Achsen in der ab-Ebene bei der Raumgruppe $\mathfrak{C}_3^1$. Alle Achsen sind Drehachsen.

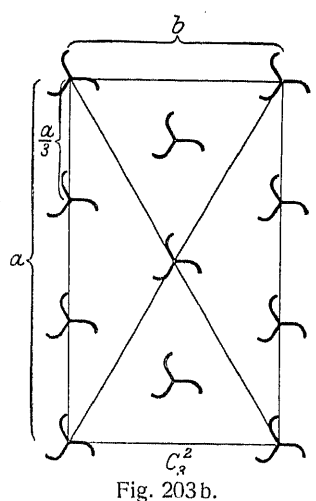


Fig. 203b.

Raumgruppe $\mathfrak{C}_3^2$. Die Lage der Achsen ist die gleiche, nur sind es lauter linksgewundene Schraubenachsen.

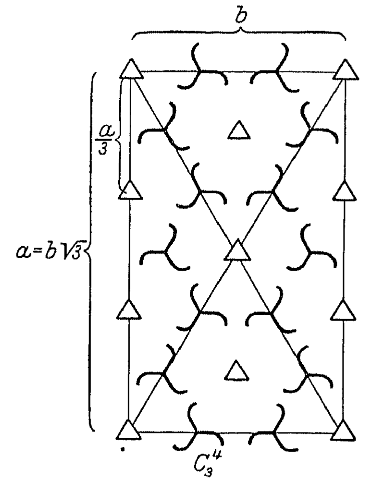


Fig. 203c.

$\mathfrak{C}_3^4$: Es sind sowohl Drehachsen als auch Schraubenachsen vorhanden.

Fig. 203d.

$\mathfrak{C}_3^3$ ist wie $\mathfrak{C}_3^2$, nur sind alle Achsen rechtsgewundene Schraubenachsen.

$\mathfrak{C}_3^2$ hat an Stelle aller Drehungsachsen der Gruppe $\mathfrak{C}_3^1$ linksgewundene Schraubenachsen mit der Komponente $\frac{c}{3}$ (Fig. 203b).

$\mathfrak{C}_3^3$ ist genau gleich; nur sind die Schraubenachsen rechtsgewunden (Fig. 203d).

$\mathfrak{C}_3^4$ hat dieselben trigonalen Drehachsen wie $\mathfrak{C}_3^1$ aber dazu noch die in Fig. 203c gezeichneten rechts- bzw. linksdrehenden Schraubenachsen.

Damit sind alle Möglichkeiten erschöpft.

Die Tabelle 51 gibt eine Übersicht über die Art und Weise, wie sich bei der Verfeinerung der Systematik die einzelnen Kristallklassen in Raumgruppen zerlegen lassen.

Tabelle 51.
Einteilung der Kristallklassen in Raumgruppen.

Klasse	Zahl der dazu gehörigen Raumsysteme oder Raumgruppen	Klasse	Zahl der dazu gehörigen Raumsysteme oder Raumgruppen
C_1	1	C_{3h}	1
C_2	3	C_{4h}	6
C_3	4	C_{6h}	2
C_4	6	T_h	7
C_6	6	C_{2v}	22
T	5	C_{3v}	6
V	9	C_{4v}	12
D_3	7	C_{6v}	4
D_4	10	T_d	6
D_6	6	V_d	12
O	8	D_{3d}	6
C_i	1	V_h	28
S_4	2	D_{3h}	4
C_{3i}	2	D_{4h}	20
C_s	4	D_{6h}	4
C_{2h}	6	O_h	10
	Summe	32	230

Denkt man sich nun wieder an einer bestimmten Stelle des Raumes, welchem die Symmetrieelemente einer bestimmten Raumgruppe zukommen, ein Gebilde von beliebiger fester Gestalt, z. B. eine chemische Molekel beim absoluten Nullpunkt, so wird sie durch die vorhandenen Deckoperationen in eine Reihe von anderen kristallographisch gleichwertigen Lagen übergeführt, so daß sie schließlich in einer bestimmten Zähligkeit vorhanden ist. Diese Zähligkeit hängt davon ab, an welche Stelle man den ursprünglich gegebenen Punkt — den sogenannten konstituierenden Punkt — bringt. Ein Beispiel möge dies erläutern: Es ist schon in Fig. 196 gezeigt worden, daß die Zähligkeit einer Punktlage in bezug auf eine tetragonale Drehachse vier ist, wenn der Punkt abseits der Achse liegt, und eins, wenn er sich auf der Achse selbst befindet. Das eine Mal kommt er in vier verschiedene Lagen, das andere Mal nur viermal mit sich selbst zur Deckung, ohne seinen Schwerpunkt zu verändern. Dem Verlust an Zähligkeit entspricht also ein gewisser Gewinn an Eigensymmetrie, denn wenn der Punkt S auf der tetragonalen Achse selbst liegen soll, so bedeutet dies, daß er selbst tetragonale Symmetrie besitzen muß, d. h. das Gebilde, welches durch den Punkt S versinnbildlicht ist, muß bei einer Drehung um 90^0 in sich selbst übergehen. Ist es eine chemische Molekel, so kann es z. B. eine Molekel von der Form AB_4, aber nicht eine Molekel von der Form AB_5 sein, bei welcher die 5 B-Atome kristallographisch gleichwertig sind.

Wenn der Punkt S auf der tetragonalen Achse selbst liegt, so hat er auch nicht mehr drei Freiheitsgrade, sondern nurmehr einen, denn die Zähligkeit benachbarter Punkte in derselben Ebene, welche nicht auf der Achse liegen, ist bereits eine andere. Ohne Veränderung seiner Zähligkeit läßt sich der Punkt nur auf der Achse selbst verschieben, er besitzt also bloß einen Freiheitsgrad in der z-Richtung: seine Koordinaten sind, wenn der Anfangspunkt des Koordinatensystems auf der Achse selbst gewählt wird $(0\,0\,z)$. Die geringere Anzahl von Freiheitsgraden hat also eine geringere Zähligkeit der Punktlage zufolge bei einem gleichzeitigen Anwachsen der Eigensymmetrie.

Der durch dieses Beispiel erläuterte Zusammenhang zwischen Zähligkeit und Eigensymmetrie ist für die Kristallstrukturbestimmungen äußerst wichtig, da man auf diesem Wege die Symmetrie einer Molekel ermitteln kann, wenn man die Zahl der im Elementarparallelepiped enthaltenen Molekeln und sämtliche vorhandene Symmetrieelemente, also die Raumgruppe kennt. Aus dem Volumen des Elementarparallelepipeds und der Dichte des Tetrajodmethans kennt man z. B. die in der Basiszelle enthaltene Zahl von CJ_4-Molekeln. Da man außerdem alle Symmetrieelemente dieses Gitters ebenfalls kennt — als Raumgruppe kommt am ehesten T_d^1 in Betracht — kann man folgern, daß die Eigensymmetrie der CJ_4-Molekel T ist.

Aus diesem Grunde ist es wichtig, bei jeder Kristallanalyse großen Wert auf das Aufsuchen sämtlicher in dem untersuchten Diskontinuum vorhandenen Symmetrieelemente zu legen, also die Raumgruppenbestimmung mit besonderer Sorgfalt durchzuführen.

Die Gesamtsymmetrie eines Gitters hängt von zwei Dingen ab: Von der Eigensymmetrie der Teilchen, welche das Gitter aufbauen und von der Symmetrie ihrer Anordnung. Physikalisch äußern sich in den beiden diese Symmetrien bedingenden Teilchenanordnungen zwei verschiedene Arten von Kräften. Die Eigensymmetrie der Teilchen (Atome, Molekel, Molekelgruppe) ist im wesentlichen durch die diese Gruppe zusammenhaltenden Kräfte (beim CJ_4 durch die chemischen Hauptvalenzen) bedingt, während die Symmetrie der Lage der einzelnen Molekel durch diejenigen Kräfte hervorgerufen ist, welche auch nach der Absättigung der Hauptvalenzen von der Molekel noch ausgeübt werden können.

Wenn die Eigensymmetrie der Teilchen selbst sehr hoch ist, genügen bereits wenige von ihnen, um eine bestimmte geforderte Gesamtsymmetrie zu erzeugen, so ist es z. B. möglich, bereits mit einem einzigen Teilchen im Elementarkörper die Gesamtsymmetrie C_4 herzustellen, wenn nur das Teilchen selbst die Eigensymmetrie C_4 besitzt. Andererseits ist es aber auch möglich, aus ganz unsymmetrischen Teilchen die Gesamtsymmetrie C_4 aufzubauen, wenn man vier von ihnen in einem Elementarkörper vereinigt. Es ist also prinzipiell möglich, jede auch noch so hohe Symmetrie aus ganz unsymmetrischen Gebilden zu erzeugen, wenn man nur genügend viele davon in einer Basiszelle vereinigt. Die Tabelle 52 am Schluß des Buches gibt eine Übersicht über die Zähligkeit, Eigensymmetrie und über die Koordinaten für die Punktlagen mit verschiedenen Freiheitsgraden in allen 230 Raumgruppen.

Aus der Tabelle geht hervor, daß in jeder Raumgruppe noch ganz verschiedene Punktanordnungen möglich sind, die sich durch die Lage zu den vorhandenen Symmetrieelementen und daher auch durch die Zahl ihrer Freiheitsgrade unterscheiden; man nennt jede dieser Punktanordnungen nach P. Niggli einen Gitterkomplex. Die Gesamtheit der Gitterkomplexe stellt alle im reell homogenen Diskontinuum überhaupt möglichen Anordnungen von Punkten dar; die letzte Spalte der Tabelle 52 gibt die Koordinaten dieser Punktlagen einzeln an. Man kann aus ihr ersehen, daß dieselben Koordinatenkombinationen in den verschiedensten Raumgruppen auftreten können, sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Eigensymmetrie der Punkte. Die vollständigste kristallographische Systematik ist also durch die Angabe aller Gitterkomplexe nebst der den Punkten jedes Komplexes zukommenden Eigensymmetrie dargestellt; sie ist in der Tabelle 52 unter Mitbenutzung der Tabelle 52a am Schluß des Buches implizit enthalten. Der vierzählige Gitterkomplex der Raumgruppe $C_{2h}{}^1$, welcher einen Freiheitsgrad besitzt, hat z. B. die in der zweiten Unterabteilung der letzten Spalte der Tabelle 52 enthaltenen Koordinaten

$$0\,u\,0,\ \tfrac{1}{2}\,\bar{u}\,0 \quad \text{oder} \quad \tfrac{1}{2}\,u\,\tfrac{1}{2},\ 0\,\bar{u}\,\tfrac{1}{2}.$$

Die Eigensymmetrie der Punkte ist C_2, was aus der Spalte 4 hervorgeht.

Bei der Kristallanalyse mit Hilfe der Röntgeninterferenzen ist man unter Umständen imstande, den vorliegenden Gitterkomplex festzustellen, d. h. die Lage der Teilchenschwerpunkte anzugeben. Die Raumgruppenzugehörigkeit ist hierdurch noch nicht gegeben, vielmehr ist hierzu noch die Kenntnis der Eigensymmetrie der den gefundenen Gitterkomplex aufbauenden Teilchen nötig. Wenn andererseits durch makroskopisch kristallographische Beobachtungen die Kristallklasse feststeht, ist durch einen bestimmten Gitterkomplex unter Umständen eine bestimmte Raumgruppe ausgezeichntt, so daß auf diesem Wege die Eigensymmetrie der das Gitter aufbauenden Teilchen bestimmt werden kann [53].

B. Die Kristallsysteme und die kristallographischen Achsen.

Wie die Ableitung der 32 Kristallklassen erkennen läßt, bestehen zwischen ihnen mancherlei Beziehungen, die man dazu verwenden kann, mehrere dieser Symmetrieklassen wieder zu einer größeren Abteilung zusammenzufassen. Diese Zusammenfassungen können unter den verschiedensten Gesichtspunkten erfolgen und führen daher in jedem Fall auch zu verschiedenen Ergebnissen. Ein bestimmtes Einteilungsprinzip, das besonders für die beschreibende Kristallographie von großer Bedeutung ist, gründet sich auf die Forderung, von den 32 Kristallklassen diejenigen zu einem Kristallsystem zusammenzufassen, welche bei der speziellen Beschreibung der äußeren Wachstumsformen in ähnlicher Weise zu behandeln sind.

Voraussetzung für eine derartige Beschreibung ist die Einführung eines Koordinatensystems, auf das die Angaben über das Verhalten bestimmter Richtungen und Flächen des Kristalls zu beziehen sind. Dieses Koordinatensystem kann man natürlich in der verschiedensten Weise zu dem zu beschreibenden Kristall orientieren und man wird womöglich als Achsenrichtungen solche Richtungen des Raumes verwenden, die an dem Objekt selbst in irgendwelche Weise ausgezeichnet sind. Im Diskontinuum sind dies die Richtungen dreier möglichst kurzer Identitätstranslationen, welche nicht in einer Ebene liegen. Für das in Fig. 176 (S. 210) gezeichnete Raumgitter z. B. die drei Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ auf den makroskopischen Kristall (also auf das Scheinkontinuum) bezogen wählt man zweckmäßig die Richtungen dreier nicht komplanarer Kanten, di in den Wachstumsformen des Kristalls besonders ausgezeichnet erscheinen un durch diese Bevorzugung auch besonders augenfällige Hinweise auf seine inner Struktur bilden. Beide Gesichtspunkte für die Wahl der Koordinatenachse sind wie die Erfahrung gezeigt hat, miteinander verwandt: kurze Identitätsabstände des Diskontinuums prägen sich meist in der äußeren Form des Kristalls als bevorzugt auftretende Kanten aus.

Besonders vorteilhaft ist es auch, wenn da, wo Symmetrieachsen od Symmetrieebenen vorhanden sind, die Koordinatenachsen parallel oder senkrecl zu den vorhandenen Symmetrieelementen gelegt werden oder unter Umstände auch so, daß sie die Winkel zwischen gleichwertigen Symmetrieebenen halbiere

Durch diese Gesichtspunkte, welche für die Wahl des zur Beschreibur nötigen Koordinatensystems gelten, ist die eingangs (S. 208) gestellte Frage nac der zweckmäßigen Wahl des für die Beschreibung geeignetsten Koordinatensysten beantwortet.

Führt man auf Grund des oben erwähnten Prinzips eine Zusammenfassu durch, so findet man, daß sich immer mehrere Kristallklassen zweckmäßig a das gleiche Koordinatensystem beziehen lassen; sie besitzen also zueinand gleichartig orientierte ausgezeichnete Richtungen. Man faßt diese Klassen : den Kristallsystemen oder den Raumsystemabteilungen zusamme

Die Klassen C_1 und C_i besitzen keine Symmetrieelemente, durch die ei Richtung ausgezeichnet wird; es können daher drei beliebige nicht in eir

Ebene liegenden Kantenrichtungen als Koordinatenachsen gewählt werden. Man nimmt sie meistens so an, daß die eine senkrecht gestellt wird und dann eine andere schwach von links nach rechts, die dritte relativ schwach nach links vorne geneigt erscheint. Die vertikale Achse bezeichnet man stets als *c*-Achse, die mehr oder weniger deutlich von links nach rechts weisende als *b*-Achse, die dritte als *a*-Achse. Man nennt dieses Achsenkreuz ein triklines und faßt die zwei Klassen zum triklinen Kristallsystem zusammen.

Die drei Klassen C_2, C_s und C_{2h} besitzen eine durch ihre Symmetrieelemente ausgezeichnete Richtung; sie ist in C_2 die Richtung einer digonalen Achse, in C_s steht sie senkrecht auf der Parallelschar von Spiegelebenen, in C_{2h} besitzt sie beide Eigenschaften gleichzeitig. Man wählt diese durch die Symmetrieeigenschaften des Kristalls hervorgehobene Richtung zur *b*-Achse des Koordinatensystems, die *a*-Achse und *c*-Achse sind dann beliebige Kantenrichtungen des Kristalls in der dazu normalen Ebene, welche unter Umständen auch Spiegelebene sein kann. Im Gegensatz zu der sonst bei den übrigen Systemen üblichen Orientierung legt man hier die ausgezeichnete Richtung horizontal, so daß wiederum die *c*-Achse vertikal steht (vgl. Fig. 204). Dieses Koordinatensystem ist durch den Winkel $\beta \neq 90^0$ charakterisiert, den die *a*- und *c*-Achse miteinander einschließen und wird daher monoklin genannt; die drei Klassen bilden das monokline Kristallsystem.

Die drei Klassen C_{2v}, V und V_h lassen sich in geeigneter Weise auf ein rhombisches Achsenkreuz beziehen; sie sind durch drei aufeinander senkrecht stehende ausgezeichnete Richtungen charakterisiert. Diese können entweder die Richtungen ungleichwertiger Digyren sein (in V), oder zum Teil auf Symmetrieebenen senkrecht (in C_{2v}) stehen oder aber (in V_h) beide Eigenschaften gleichzeitig besitzen. Man wählt sie zu den Achsenrichtungen eines rechtwinkligen Koordinatensystems, bei welchem die drei verschiedenen Achsen ungleichwertig und daher die Maßstäbe auf ihnen verschieden sind. In C_{2v} wird die polare digonale Achse zur *c*-Achse gemacht. Diese drei Klassen bilden das rhombische Kristallsystem.

Die Klassen C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h} sowie C_{3i} und D_{3d} sind in ihrer Gesamtheit durch das Vorhandensein einer trigonalen Achse ausgezeichnet; sie wird zur *c*-Achse des Koordinatensystems gemacht, d. h. vertikal gestellt. Wenn man senkrecht zu ihr und parallel oder senkrecht zu den unter Umständen vorhandenen Digyren oder Spiegelebenen die *b*-Achse annimmt, so muß diese drei gleichwertige Richtungen in der Ebene senkrecht zur *c*-Achse besitzen. Eine von diesen kann man zur *a*-Achse wählen. Die Beziehungen werden jedoch vereinfacht, wenn auch die dritte gleichwertige Richtung als Koordinatenachse verwendet wird. Man benutzt daher für die Beschreibung dieser Kristallklassen zweckmäßig drei horizontale Achsen und bezeichnet sie wegen ihrer Gleichwertigkeit mit a_1, a_2, a_3. Dieses Achsenkreuz nennt man trigonal oder hexagonal, da auch die Klassen

$$C_6,\ C_{6h},\ C_{6v},\ D_6 \quad \text{und} \quad D_{6h}$$

mit seiner Hilfe in einfacher Weise beschrieben werden können; die *c*-Achse wird hierbei in die Richtung der hexagonalen Achse gelegt. Es ließen sich also sämtliche Klassen mit einer trigonalen oder hexagonalen Drehachse (eventuell auch Hexagyroide) bezüglich ihrer makroskopischen Beschreibung zweckmäßig zu einem einzigen System zusammenfassen, welches dann 12 Kristallklassen zählte und damit weitaus das größte System wäre. Man pflegt daher hier noch eine Unterteilung in zwei Systeme vorzunehmen. Diese Unterteilung kann man nach zwei Gesichtspunkten durchführen:

a) Man unterscheidet das trigonale System mit C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h} und das hexagonale mit C_6, C_{3i}, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{3d} und D_{6h} und verwendet hierzu die

Tatsache, daß die erstgenannten Klassen als Hauptachse ein Trigyre haben, während die hexagonalen Klassen eine Hexagyre oder Hexagyroide besitzen.

b) Man kann aber auch die Klassen C_3, C_{3i}, C_{3v}, D_3, D_{3d} zum rhomboedrischen Kristallsystem zusammenfassen, wenn man bedenkt, daß sie trigonale Achsen, aber keine darauf senkrechten Spiegelebenen besitzen und in dieser Hinsicht den T- bzw. O-Klassen verwandt sind. Sowie diese durch den Würfel, werden jene durch das Rhomboeder (längs der Trigyre verzerrter Würfel) charakterisiert. Die Verzerrung entspricht der Tatsache, daß bei den rhomboedrischen Klassen nur eine Parallelschar von Trigyren vorhanden ist, während die kubischen Klassen vier Parallelscharen solcher Achsen besitzen. Wählt man diese Gruppierung, so faßt man ebenfalls wiederum die Klassen C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6 und D_{6h} zum hexagonalen System zusammen und fügt die sehr selten vertretenen Klassen C_{3h} und D_{3h} entweder diesem oder dem rhomboedrischen System als Anhang (trigonale Untergruppe) hinzu.

Die Klassen C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}, S_4, V_d sind durch eine vierzählige Achse charakterisiert. Man wählt sie zur c-Achse und senkrecht zu ihr eine eventuell mit einer digonalen Achse parallele Richtung zur b-Achse; die ihr gleichwertige im Winkelabstand von 90° wird a-Achse. Dieses System heißt das tetragonale, es ist durch zwei Achsen genügend charakterisiert, da die a-Achse und b-Achse in diesem Fall 90° miteinander einschließen und gleichwertig sind, so daß sie auch in dem zu wählenden Maßstab miteinander übereinstimmen.

Endlich lassen sich die Klassen T, T_h, T_d, O und O_h, die durch drei aufeinander senkrecht stehende gleichwertige digonale oder tetragonale Achsen zu charakterisieren sind, bezüglich ihrer Beschreibung zu dem kubischen Kristallsystem vereinigen. Das Koordinatensystem besitzt drei aufeinander senkrechte gleichwertige Achsen $a_1 = a_2 = a_3 = a$.

Man sieht also, daß sich die 32 Kristallklassen zum Zwecke der geometrischen Beschreibung zweckmäßig in 7 Kristallsysteme zusammenfassen lassen; in das trikline, monokline, rhombische, rhomboedrische, hexagonale, tetragonale und kubische System. Eine Übersicht über die diesen Systemen zukommenden Koordinatenkreuze gibt die Fig. 204.

Die Beziehungen zwischen Kristallsystem, Kristallklasse und Raumgruppe kann man sich auch folgendermaßen klar machen: Wenn man an einem vorgelegten Kristall nur rein geometrisch makroskopische Messungen durchführen, also bloß Längen und Winkel messen kann, so kann man ihn in eines der 7 Kristallsysteme einordnen, d. h. man kann durch Vermessung mehrerer Kantenlängen und Flächenwinkel schließlich zu der Überzeugung kommen, daß eines der sieben oben aufgezählten Koordinatensysteme für die Beschreibung sicher geeigneter ist als alle andern. Erhöht man nun das Unterscheidungsvermögen dadurch, daß man auch noch makroskopisch physikalische Messungen hinzunimmt (z. B. die Bestimmung der Gleichwertigkeit von Ebenen durch Ätzfiguren oder die Messung der Doppelbrechung und der optischen Aktivität usw.), so kann man den Kristall auch noch einer der 32 Kristallklassen zuteilen. Man kann z. B. im Falle eines Würfels mit Hilfe von Ätzfiguren unterscheiden, ob alle vier vertikal liegenden Würfelebenen gleichwertig sind oder nur je zwei einander gegenüberliegende, ob also digonale oder tetragonale Achsen vorliegen, d. h. ob der Kristall einer T-Klasse oder einer O-Klasse des kubischen Systems zuzuordnen ist. Nimmt man nun hierzu auch noch die Möglichkeit röntgenometrischer Untersuchungen, was im wesentlichen bedeutet, daß man gleichzählige Drehachsen und Schraubenachsen sowie Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen noch voneinander unterscheiden kann, so erhöht sich die Zahl der unterscheidbaren Gruppen auf 230 und man kann den Kristall unter Voraussetzung ausreichenden experimentellen Beobachtungsmaterials eindeutig einer der 230 Raumgruppen zuweisen.

Wie schon früher angedeutet wurde, deckt aber auch diese Systematik nicht mehr den Stand unserer heutigen physikalischen Kenntnis über die als „Gitterpunkte“ auftretenden Atome vollständig: Es wird nicht in jedem Augenblick der tatsächliche physikalische Zustand eines Atoms, also die Koordinaten des Kerns und aller Elektronen eingesetzt und den Symmetrieoperationen unterworfen, sondern hier tritt eine Mittelwertsbildung in dem Sinne ein, daß wir uns die Atome ersetzt denken müssen durch Gebilde, die durch raumzeitliche Mittelung über die einzelnen momentanen Zustände entstanden sind: Diese Gebilde sind die letzten Bausteine, aus denen sich die kristallographische Strukturtheorie ihre Gitter aufgebaut denkt; für sie gelten die Koordinatenangaben für die Gitterkomplexe in den Tabellen 52 und 52a.

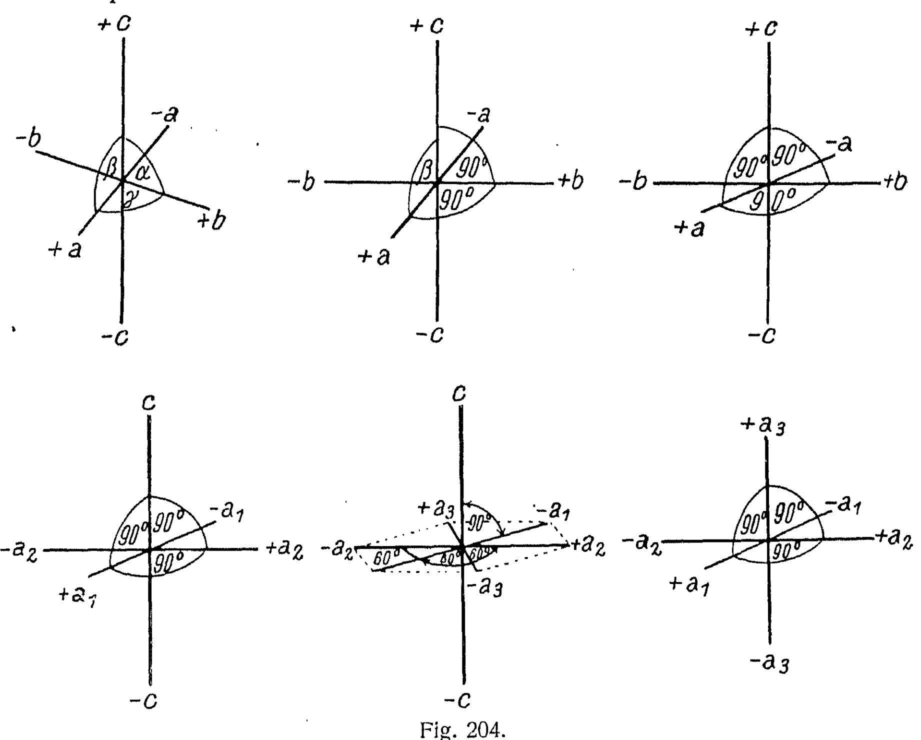


Fig. 204.
Triklines, monoklines, rhombisches, tetragonales, hexagonales und kubisches Achsenkreuz.

C. Die Translationsgruppen.

Jeden Gitterkomplex kann man — darauf ist schon früher hingewiesen worden — auffassen als „mehrere ineinandergestellte“ einfache Translationsgitter, deren gegenseitige Lage durch die Symmetrieelemente der gerade vorliegenden Raumgruppe beherrscht wird; die Gesamtsymmetrie hängt dann von zwei Dingen ab: einmal von der Eigensymmetrie der Gebilde, auf welche die Translation ausgeübt wird, und dann von der Art und Weise, wie die einzelnen einfachen Gitter ineinandergestellt sind; das einfache Translationsgitter selbst hat stets den gleichen Symmetriecharakter.

Diese Eigenschaft der Translation legt es nahe, die Systematik der durch bloße Translation in gewissen Richtungen entstehenden Gitter zu studieren. Da wir uns im Hinblick auf die makroskopische Symmetrie der Kristalle im vorigen Abschnitt entschlossen haben, die Beschreibung ihrer Eigenschaften auf eines der sieben früher aufgeführten Achsensysteme zu beziehen, werden wir uns fragen:

Welches sind die Gittertypen, die man erhält, wenn man Punkte um gewisse Abstände in den Richtungen der Koordinatenachsen in jedem dieser 7 Systeme verschiebt? Man kommt auf diese Weise zu 14 Gittertypen, die von BRAVAIS zum erstenmal abgeleitet worden sind und die man BRAVAIS-Gitter oder Translationsgruppen nennt [54].

1. In Fig. 205a ist ein ebenes, schiefwinkeliges Netz gezeichnet; an ihm wollen wir die beim triklinen System vorherrschenden Verhältnisse erläutern. Wenn man fragt, wie man sich dieses Netz von Punkten durch Translationen entstanden denken kann, sieht man, daß dies mit Hilfe der verschiedensten Translationspaare möglich ist. Unterwirft man den Punkt A — welcher als gegebener Ausgangspunkt dienen möge, den beiden Translationen $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ (Fig. 205b), so erhält man eine Netzeinteilung der Ebene, die so beschaffen ist, daß jeder Schnittpunkt der Netzgeraden mit einem Punkt des gegebenen Netzes der Fig. 205a übereinstimmt; die beiden Translationen $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$ liefern also tat-

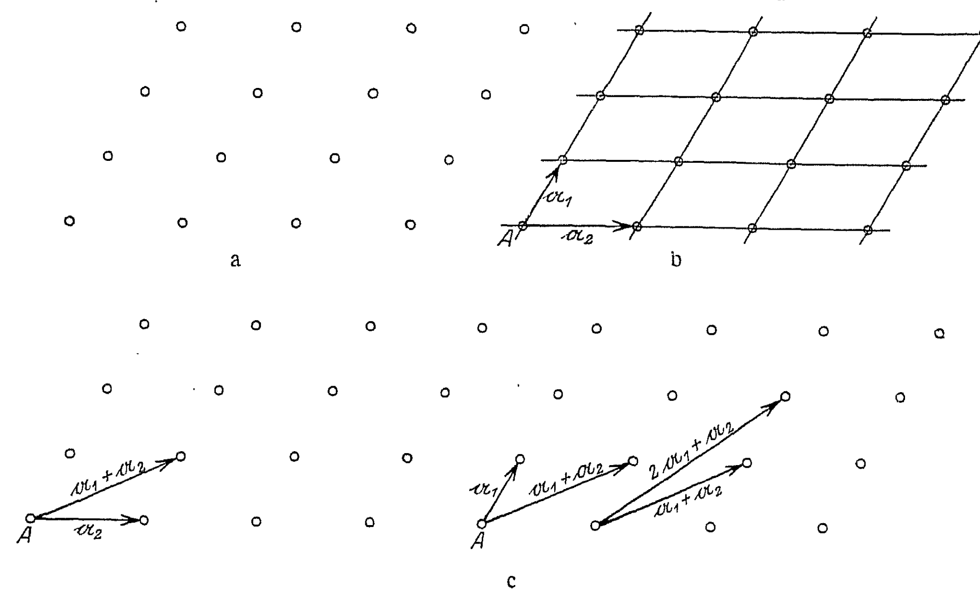


Fig. 205.
Die Figuren b und c zeigen verschiedene Möglichkeiten, das gegebene Gitter durch 2 Translationen aus einem Punkte A aufzubauen.

sächlich alle und nur die Punkte des gewünschten Gitters als Eckpunkte der entstehenden Netzeinteilung. Man nennt ein Translationspaar von dieser Eigenschaft ein primitives Paar (im Raum ein primitives Tripel) von Translationen. Es gibt aber nicht nur ein Paar von Translationen, welches diese Forderung erfüllt, sondern unendlich viele; drei davon zeigt z. B. die Fig. 205c.

Welches von den vielen möglichen primitiven Translationstripeln soll man nun zu den Achsen des Koordinatensystems machen?

Das Diskontinuum gibt hier für die Wahl des zu seiner Beschreibung dienenden Achsensystems eine Freiheit, welche man dazu benutzen wird, diese Wahl so zu treffen, daß sich auch das Scheinkontinuum auf dieselben Achsen zweckmäßig beziehen läßt. Aus den unendlich vielen möglichen primitiven Tripeln wird man nämlich dasjenige auswählen, das durch wohlausgebildete Kantenrichtungen auch am makroskopischen Kristall besonders markiert ist. Erfahrungsgemäß führt dies dann dazu, ein primitives Tripel möglichst kurzer Identitätsabstände zu bevorzugen, also z. B. das Tripel der

Fig. 205 b und nicht etwa eines der Fig. 205 c, da ausgeprägte Kanten erfahrungsgemäß mit identischen Punkten besonders dicht belegt sind. Diese gleichzeitige Rücksichtnahme auf die makroskopische und auf die gittermäßige Auffassung der Kristalle bestimmt also hier die Wahl dreier möglichst kurzer, nicht komplanarer Identitätsperioden zu den Koordinatenachsen; das entstehende Elementarparallelepiped ist einfach primitiv, es enthält nur einen der identischen Gitterpunkte[1]); es ist bestimmt, wenn die drei Kantenlängen $a\, b\, c$ und die drei Winkel $\alpha\, \beta\, \gamma$ angegeben sind. Man nennt es das einfach primitive trikline Elementarparallelepiped und bezeichnet es mit Γ_{tr}; es ist in Fig. 206 gezeichnet und stellt gleichzeitig das erste Glied derjenigen Systematik dar, nach welcher auf S. 250 gefragt wurde, nämlich eine mögliche Anordnung von Punkten, die durch reine Translation eines gegebenen Punktes entstanden ist: es ist die allgemeinste Translationsgruppe, die es gibt.

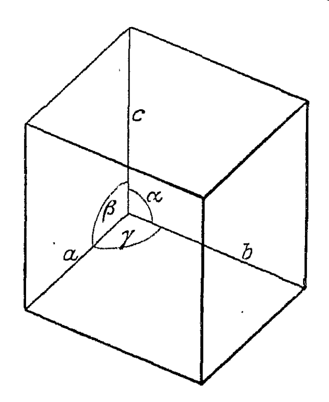


Fig. 206.
Triklines Elementarparallelepiped.

2. Im monoklinen System ist man mit der Wahl des Translationstripels im Diskontinuum schon nicht mehr so frei wie im triklinen Fall, denn man hat sich im Hinblick auf die vorhandenen Symmetrieelemente (z. B. auf die digonale Achse in C_2) dazu entschlossen, stets die Identitätsperiode auf der digonalen Achse (in C_s und C_{6h} senkrecht zur Spiegelebene) als c-Kante des Elementarparallel-

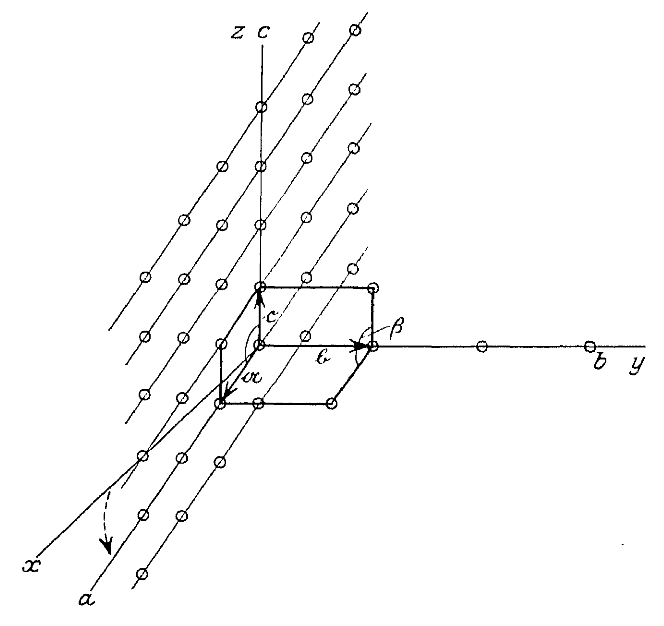


Fig. 207.
Die Vektoren a und c bilden in der zur b-Achse (digonale Achse) senkrechten Ebene ein primitives Paar.

---

[1]) Jeder seiner acht Eckpunkte ist ein solcher Punkt. Da aber jeder von ihnen acht Elementarkörpern angehört, kommt auf ein Elementarparallelepiped gerade ein identischer Gitterpunkt; man nennt aus diesem Grund den Elementarkörper (auch Basiszelle) einfach primitiv.

epipedes zu wählen; es ist daher hier $\sphericalangle \alpha = \sphericalangle \gamma = 90^0$; a, b und c verschieden groß und $\sphericalangle \beta$ der Winkel zwischen zwei noch zu wählenden Translationen, die in der Spiegelebene liegen. Wie man diese beiden Achsen wählt, steht frei, und man wird daher wiederum ein primitives Paar in der zur b-Achse senkrechten Ebene bevorzugen, wie dies in Fig. 207 gezeichnet ist, um wie früher beim triklinen Fall hierdurch der Kontinuumsbeschreibung entgegenzukommen. Dieses primitive Parallelogramm in der $a\,c$-Ebene wird nun durch Hinzunahme der bereits festgelegten Translation in der b-Richtung zum dreidimensionalen Elementarkörper ausgebaut. Hierbei ist es möglich, daß das entstehende Elementarparallelepiped nicht mehr einfach primitiv ist, denn während wir im triklinen Fall alle drei Translationen von vornherein so ausgewählt haben, daß der von ihnen gebildete Raum primitiv wurde, ist hier — im monoklinen System — eine bestimmte Richtung — die b-Richtung — aus Symmetriegründen von vornherein (also ohne Rücksichtnahme auf den entstehenden Elementarkörper) zur Achsenrichtung gewählt worden. Ob diese a priori prädestinierte Translation $\mathfrak{b}$ mit dem primitiven Parallelogramm in der $a\,c$-Ebene einen einfach primitiven Elementarkörper gibt, oder nicht, hängt davon ab, ob $\mathfrak{b}$ die kürzeste Identitäts-

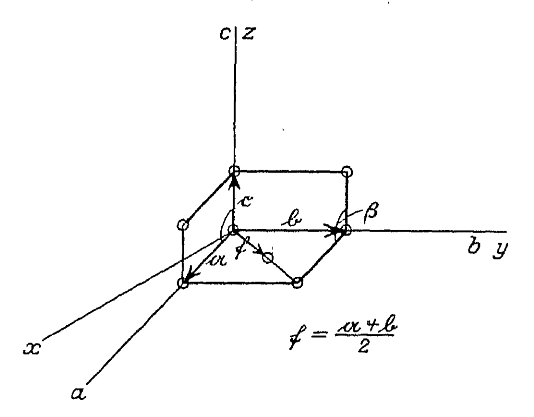
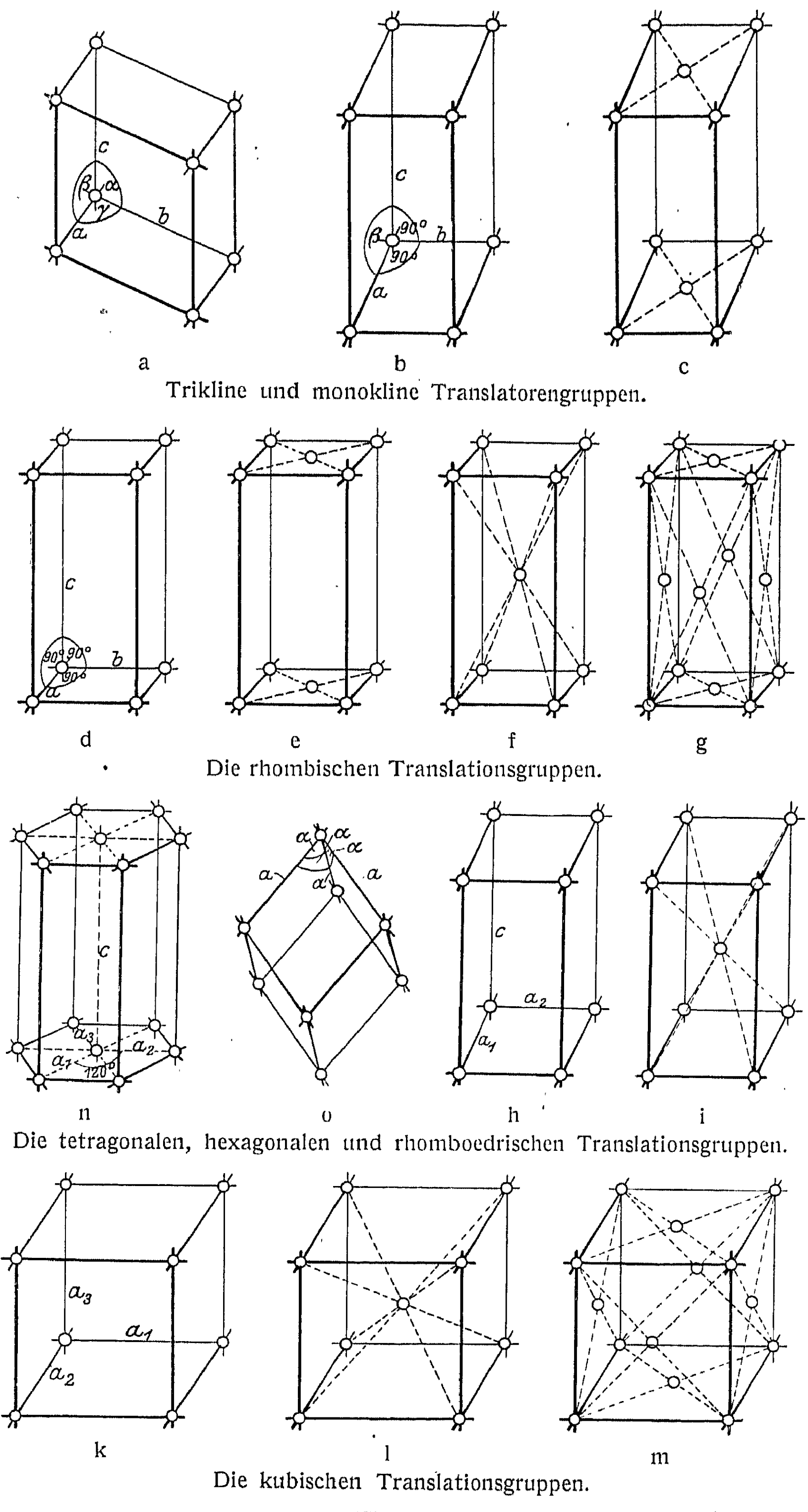


Fig. 208.
Doppeltprimitives (flächenzentriertes) monoklines Elementarparallelepiped.

periode in der $a\,b$ bzw. $b\,c$-Ebene ist, oder ob es in einer dieser Ebenen noch eine kürzere Translation schief zur a- bzw. c-Achse gibt. Die Fig. 207 zeigt den ersten Fall; man sieht, daß das Parallelepiped $a\,b\,c$ ein monoklines einfach primitives ist; in Fig. 208 ist der andere Fall gezeichnet, wobei in der Richtung $\mathfrak{f}$ eine kürzere Identitätsperiode als b vorkommt. Man erhält in diesem Fall ein Elementarparallelepiped, welches in den Flächenmitten der $a\,b$- (oder der $c\,b$-) Fläche einen mit den Eckpunkten translatorisch identischen Punkt enthält; man nennt es ein doppelt primitives, flächenzentriertes, monoklines Elementarparallelepiped; es enthält zwei translatorisch identische Punkte. Man kann von ihm zu einem primitiven Elementarkörper sehr einfach dadurch gelangen, daß man neben $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{c}$ als dritte Kante des Elementarkörpers nicht $\mathfrak{b}$, sondern $\mathfrak{f}$ wählt, doch ist dieses Koordinatensystem dann triklin und es kommt in seinen Achsen das Vorhandensein monokliner Symmetrie gar nicht zum Ausdruck. Der Wunsch, die makroskopische Symmetrie bei der Wahl des Achsensystems bereits zu berücksichtigen, führt also hier dazu, daß man unter Umständen — auf das Diskontinuum bezogen — ein doppelt primitives Elementarparallelepiped erhält.

Das monokline System besitzt also zwei Translationsgruppen, die einfachprimitive (Fig. 209b) Γ_m und die flächenzentrierte (Fig. 209c) Γ_m'; es läßt sich



Trikline und monokline Translatorengruppen.

Die rhombischen Translationsgruppen.

Die tetragonalen, hexagonalen und rhomboedrischen Translationsgruppen.

Die kubischen Translationsgruppen.

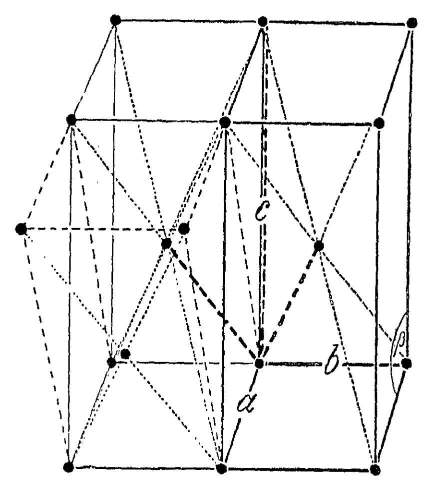
Fig. 209.

zeigen, daß alle bei anderer Wahl der Kanten entstehenden Elementarkörper sich in einfacher Weise auf diese beiden Translationsgruppen zurückführen lassen (Fig. 210).

3. Im rhombischen Kristallsystem sind die Richtungen aller drei Koordinatenachsen durch die makroskopischen Symmetrieeigenschaften bereits festgelegt, was zu den vier folgenden Translationsgruppen Anlaß geben kann.

a) Wenn die drei Identitätsperioden in den Achsenrichtungen die drei kürzesten Translationen des Gitters sind, erzeugen sie miteinander ein einfach primitives rhombisches Elementarparallelepiped, das in Fig. 209d gezeichnet ist (Γ_o oder Γ_v).

b) Der Elementarkörper kann in den Mitten eines Flächenpaares Punkte besitzen, die mit den Eckpunkten identisch sind. Wenn a, b und c beliebig vertauscht werden können (V und V_h), wählt man diese Fläche zur Basis und erhält dann das doppelt primitive, basisflächenzentrierte, rhombische Elementarparallelepiped Γ_o' oder Γ_v' (Fig. 209e).



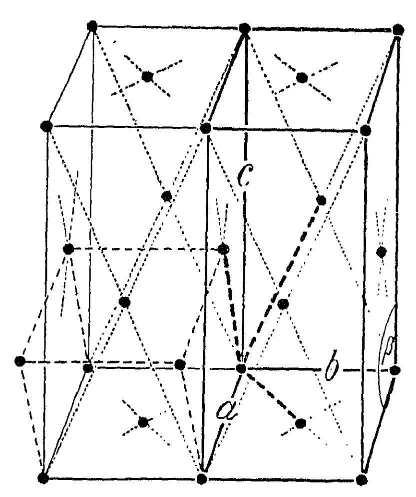


Fig. 210.
Überführung des innenzentrierten und allseitig flächenzentrierten monoklinen Elementarkörpers in einen doppelt primitiven einfach flächenzentrierten.

c) Der Elementarkörper besitzt in der Raummitte einen Punkt, der mit den Eckpunkten translatorisch identisch ist: doppelt primitiv, innenzentriert Γ_o'' oder Γ_v'' (Fig. 209f).

d) Alle Flächenmitten sind mit Punkten belegt, welche aus den Eckpunkten durch Translation hervorgehen: vierfach primitive, allseitig flächenzentrierte rhombische Translationsgruppe $\Gamma_o''' = \Gamma_v'''$ (Fig. 209g).

Damit sind alle Möglichkeiten im rhombischen System erschöpft; es gibt also die vier rhombischen Translationsgruppen Γ_o, Γ_o', Γ_o'', Γ_o'''.

4. Im tetragonalen System reduzieren sich die vier Fälle des rhombischen Systems bei der Spezialisierung $a = b$ auf zwei, nämlich auf den

a) einfach primitiven tetragonalen Elementarkörper Γ_t (Fig. 209h), der aus der Translationsgruppe Γ_o entsteht, wenn man $a = b$ setzt und auf den

b) doppelt primitiven, innenzentrierten Elementarkörper Γ_t' (Fig. 209i), der der Translationsgruppe Γ_o'' entspricht.

Die basiszentrierte Translationsgruppe Γ_o' ergibt bei der Spezialisierung nichts Neues, da ein quadratisches Netz von der Kantenlänge a mit besetzten Flächenmitten stets in ein einfaches Netz mit den Kanten $\frac{a}{2}\sqrt{2}$ verwandelt werden

kann, indem man das Achsensystem um 45° um die c-Achse dreht. Ebenso läßt sich Γ_o''' auf Γ_t' transformieren.

5. Im **kubischen** System gibt es drei verschiedene Translationsgruppen:

a) Das einfach primitive kubische Elementarparallelepiped Γ_c (Fig. 209k).

b) Das innenzentrierte doppelt primitive Elementarparallelepiped Γ_c' (Fig. 209l) und

c) das allseitig flächenzentrierte vierfach primitive Elementarparallelepiped Γ_c'' (Fig. 209m).

6. Im **rhomboedrischen** System muß das zur c-Achse senkrechte ebene Netz stets ein hexagonal innenzentriertes sein, wie es z. B. in Fig. 209n gezeichnet ist; die Identitätsabstände a_1, a_2 und c bestimmen einen Elementarkörper, in welchem $a_1 = a_2 = a$, $c \neq a$, $\alpha = \beta = 90^0$ und $\gamma = 120^0$. Dieses „**gewöhnlich hexagonale**" Parallelepiped kann einfach primitiv sein, wie es die Fig. 209n zeigt, man erhält hierbei die Translationsgruppe Γ_h. Es kann aber auch die in Fig. 211 und 212 gezeichnete Anordnung auf Ebenen parallel zur Hauptachse aufweisen, da in den

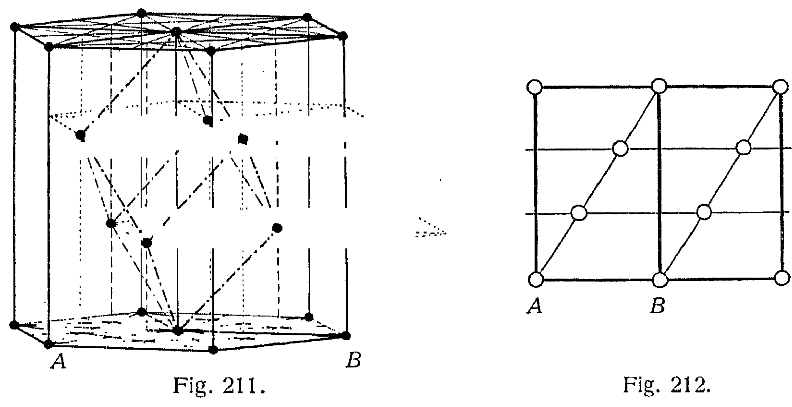


Fig. 211. Fig. 212.

Fig. 211. Die Figur zeigt den Zusammenhang zwischen dem Rhomboeder und dem hexagonalen Prisma. Der gewöhnlich hexagonale Elementarkörper enthält 3 identische Punkte.

Fig. 212. Die Punkte A B entsprechen den in Fig. 211 mit A und B bezeichneten.

rhomboedrischen Klassen keine Spiegelebenen senkrecht zur Hauptachse vorkommen. In diesem Fall liegen in $^1/_3$ bzw. $^2/_3$ der Höhen, welche in den Schwerpunkten der beiden die Basis bildenden Dreiecke errichtet sind, Punkte, die aus den Eckpunkten durch Translation hervorgehen: man hat ein dreifach primitives, gewöhnlich hexagonales Elementarparallelepiped vor sich. In diesem Fall ist es nun in der Tat zweckmäßig durch Verzicht auf eine Achse in Richtung der trigonalen Hauptachse die Primitivität des Elementarkörpers zu vermindern, weil man bei der veränderten Achsenwahl zwar die Koordinatenachse parallel der Trigyre aufgibt, aber doch durch geeignete Wahl der neuen Achsen den makroskopischen trigonalen Charakter der c-Richtung zu wahren in der Lage ist. Wählt man nämlich drei kurze gleichwertige Translationen r schief zur Trigyre als Achsen, welche miteinander gleiche Winkel α einschließen, so erhält man als Elementarkörper ein einfach primitives Rhomboeder mit dem Rhomboederwinkel α und der Rhomboederkante a (Fig. 209o). Der Zusammenhang zwischen dieser einfach primitiven rhomboedrischen Translationsgruppe Γ_{rh} und dem dreifach primitiven gewöhnlich hexagonalen Elementarkörper ist aus Fig. 213 zu ersehen.

7. Im **hexagonalen** System gibt es die schon erwähnte einfach primitive Translationsgruppe Γ_h. Der orthohexagonale doppelt primitive Elementarkörper,

welcher häufig für Indizierungen benutzt wird und in Fig. 214b gezeichnet ist, stellt keine eigene Translationsgruppe dar, da er sich auf Γ_h zurückführen läßt.

Das Ergebnis dieser Aufzählung ist also: Es gibt 14 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten translatorisch identischer Punkte, die nicht aufeinander zurückgeführt werden können, solange man bestimmte, makroskopisch ausgezeichnete Achsenrichtungen beibehalten will; die Tabelle 53 gibt eine Übersicht darüber, wie sich die Translationsgruppen auf die Kristallsysteme verteilen; in der Tabelle 52 ist in der 3. Spalte angeführt, welcher Translationsgruppe die einzelnen Raumgruppen angehören, man ersieht aus ihr, daß bei jedem Kristallsystem die ihm zukommenden Translationsgruppen in allen Klassen vorkommen; die Kristallklassen eines Systems unterscheiden sich nicht durch die ihnen zukommenden Translationsgitter, also nicht durch die Anordnung translatorisch identischer Punkte, sondern durch deren Eigensymmetrie. So ist z. B. in allen kubischen Klassen die allseitig flächenzentrierte Translationsgruppe Γ_c'' vertreten, aber die Eigensymmetrie der translatorisch identischen Punkte steigt von der Klasse T bis zur Klasse O_h an, sie ist der Reihe nach T, T_h, T_d, O und O_h.

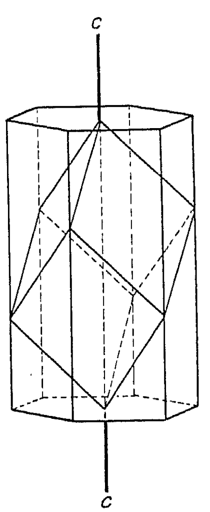


Fig. 213.
Rhomboeder und hexagonales Prisma.

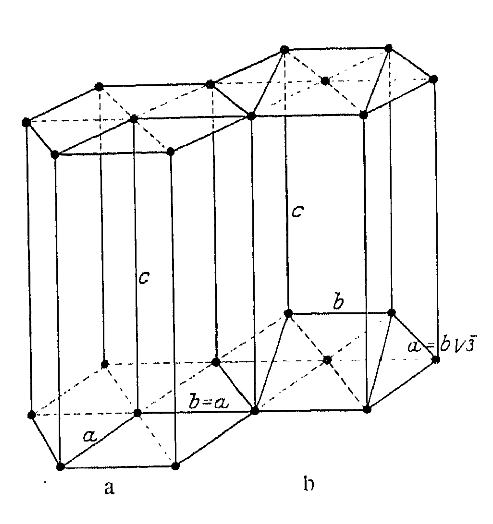


Fig. 214.
Gewöhnlich hexagonaler und orthohexagonaler Elementarkörper.

Dieser Zusammenhang läßt die 14 Translationsgruppen noch in einem anderen Licht erscheinen, welches zeigt, daß sie noch eine weitere wichtige Bedeutung für die Kristallbeschreibung besitzen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß sowohl die natürlich vorkommenden als auch die künstlich erhältlichen Kristalle vorzugsweise in Kristallklassen mit Symmetriezentrum bzw. in den holoedrischen Klassen kristallisieren. Diese scheinen also vor den andern in irgendwelcher Weise bevorzugt zu sein. Man wird sich die Frage vorlegen, ob man für diese Erfahrungstatsache einen vernünftigen, aus den Vorstellungen der Diskontinuumtheorie erfließenden Grund angeben kann.

Die Antwort, die man auf diese Frage erhält, ist folgende: die zentrosymmetrischen und die holoedrischen Gruppen sind deswegen so bevorzugt, weil man durch bloße Translation kugelsymmetrischer oder hochsymmetrischer Gebilde immer nur eines der 14 Translationsgitter erhalten kann, welche stets zentrosymmetrischen Charakter haben. Denn die Translation selbst ist immer zentrosymmetrisch in bezug auf die Schwerpunkte der Teilchen, welche der Translation unterworfen werden und daher ganz allgemein dann, wenn das Teilchen Kugelsymmetrie besitzt.

Tabelle 53.
Übersicht über die Translationsgruppen.

Kristallsystem	Translationsgruppe	Symbol	Koordinaten der translatorisch identischen Punkte und primitive Translationen[1])
Triklin	Einfach primitiv	Γ_{tr}	0 0 0 $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z$
Monoklin	Einfach primitiv	Γ_m	0 0 0 $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z$
	Doppelt primitiv, flächenzentriert	Γ_m'	0 0 0, 0 ½ ½ $2\tau_x;\ \tau_y,\ \tau_z;\ \tau_y,\ -\tau_z$
Rhombisch	Einfach primitiv	$\Gamma_o = \Gamma_v$[2])	0 0 0 $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z$
	Doppelt primitiv flächenzentriert	$\Gamma_o' = \Gamma_v'$	0 0 0, 0 ½ ½ $2\tau_x;\ \tau_y,\ \tau_z;\ \tau_y,\ -\tau_z$
	Doppelt primitiv, innenzentriert	$\Gamma_o''' = \Gamma_v'''$	0 0 0, ½ ½ ½ $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z;\ \tau_x,\ \tau_y,\ \tau_z$
	Vierfach primitiv allseitig flächenzentriert	$\Gamma_o'' = \Gamma_v''$	0 0 0 ½ ½ 0 ½ 0 ½ 0 ½ ½ $\tau_y,\ \tau_z;\ \tau_z,\ \tau_x;\ \tau_x,\ \tau_y$
Hexagonal und Rhomboedrisch	Einfach primitiv, rhomboedrisch	Γ_{rh}	0 0 0 $2\tau_l;\ 2\tau_m;\ 2\tau_n$[3])
	Einfach primitiv, hexagonal	Γ_h	0 0 0 $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z$[4])
Tetragonal	Einfach primitiv	Γ_t	0 0 0 $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z$
	Doppelt primitiv, innenzentriert	Γ_t'	0 0 0, ½ ½ ½ $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z;\ \tau_x,\ \tau_y,\ \tau_z$
Kubisch	Einfach primitiv	Γ_c	0 0 0 $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z$
	Doppelt primitiv, innenzentriert	Γ_c''	0 0 0, ½ ½ ½ $2\tau_x;\ 2\tau_y;\ 2\tau_z;\ \tau_x,\ \tau_y,\ \tau_z$
	Vierfach primitiv allseitig flächenzentriert	Γ_c'	0 0 0, ½ ½ 0, ½ 0 ½, 0 ½ ½ $\tau_y,\ \tau_z;\ \tau_z,\ \tau_x;\ \tau_x,\ \tau_y$

Wenn ein reines Translationsgitter nicht zentrosymmetrischen Charakter haben soll, muß dies in der niedrigen Eigensymmetrie der Teilchen begründet sein, aus welchen das Gitter aufgebaut wird, oder, wenn man sich das nicht punktförmige Teilchen von bestimmter Eigensymmetrie wieder aufgelöst denkt in mehrere punktförmige Teilchen, daran liegen, daß durch die Art, wie die dabei entstehenden einfachen Translationsgitter ineinander gestellt sind, der holoedrische Charakter zerstört wird. Man kann dies leicht an folgendem Beispiel einsehen. In Fig. 215a ist ein einfaches tetragonales Translationsgitter gezeichnet, welches aus Punkten von Kugelsymmetrie aufgebaut wird. Es besitzt alle Symmetrieelemente der holoedrischen Gruppe D_{4h}, nämlich

$$1 \square + 4\,() + 1\,SE_h + 4\,SE_v\,.$$

Nimmt man dem Gebilde seine Kugelsymmetrie dadurch, daß man ihm die in Fig. 215b gezeichnete Gestalt gibt, so hat diese Anordnung, obwohl die

---

[1]) Unter $2\tau_x$, $2\tau_y$ ... soll die Translation um den Identitätsabstand auf der X-, Y- ..-Achse verstanden sein; τ_x, τ_y bedeuten dann die Verschiebung um die halbe Identitätsperiode auf der X-Achse und nachher die Verschiebung um die halbe Identitätsperiode auf der Y-Achse, wodurch man in die Flächenmitte der Fläche (0 0 1) gelangt. — [2]) Der Index o soll an orthorhombisch, der Index v an die Symmetrie V erinnern. — [3]) τ_l, τ_m, τ_n beziehen sich auf die rhomboedrischen Achsen. — [4]) Bezogen auf die hexagonalen Achsen.

Translationsgruppe erhalten bleibt, — es ist ja ein Gitter, welches genau durch die gleiche Parallelverschiebung entstanden ist wie früher — nunmehr nur die Symmetrie der Klasse C_{4v}. Es gibt also in den verschiedenen Kristallklassen eines bestimmten Kristallsystems dieselben Translationsgruppen und die verschiedene Gesamtsymmetrie der einzelnen Klassen eines Systems kommt durch die verschiedene Eigensymmetrie des bei der Translation bewegten Gebildes zustande, oder wenn man sich dieses Gebilde von einer bestimmten Eigensymmetrie zusammengesetzt denkt aus mehreren punktförmigen Gebilden, durch die Art und Weise, wie jetzt die verschiedenen einfachen Translationsgitter ineinander gestellt sind.

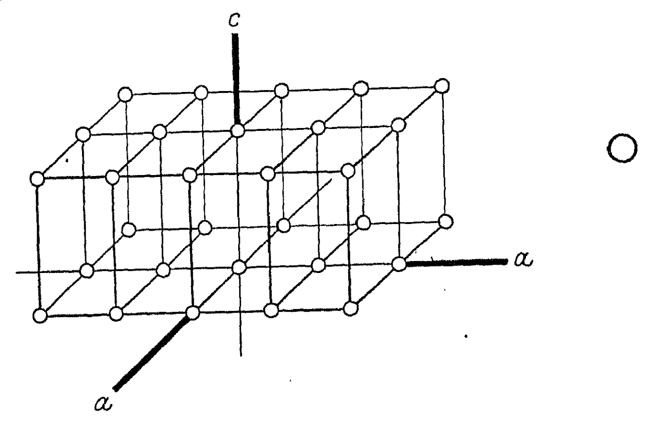


Fig. 215a.
Einfaches tetragonales Gitter, dessen Punkte Kugelsymmetrie haben.

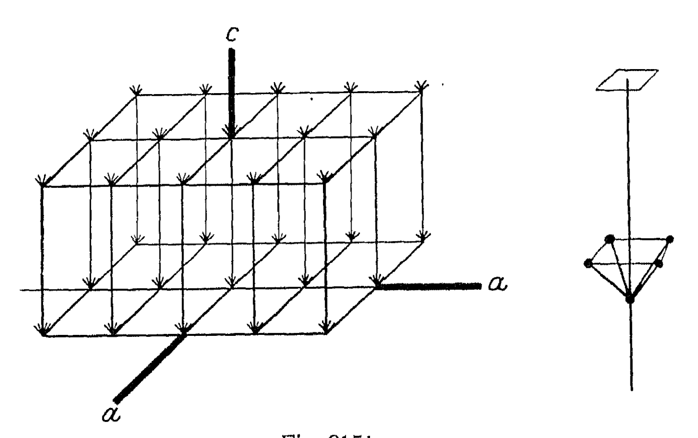


Fig. 215b.
Tetragonales Translationsgitter niedrig symmetrischer Teilchen.

Nun ist die Eigensymmetrie von Ionen und Atomen stets eine sehr hohe, meist im Mittel Kugelsymmetrie, so daß hieraus verständlich wird, warum die holoedrischen Gruppen in der Natur so bevorzugt erscheinen: die Translationsgitter selbst sind stets von holoedrischem Charakter.

Der oben gefaßte Entschluß für die Beschreibung der auf das Diskontinuum bezogenen Raumgruppen, die gleichen Koordinatenachsen zu verwenden, welche für die Kontinuumsbetrachtung gewählt worden sind, also diejenigen Achsen, die sich in der äußeren Form und in der Symmetrie der Kristalle besonders bemerkbar machen, erweist sich nur dann als zweckmäßig, wenn sich heraus-

gestellt hat, daß die makroskopisch bevorzugten Kantenrichtungen kürzesten oder doch wenigstens relativ kurzen Identitätsperioden im Raumgitter entsprechen. Die Untersuchung dieser Verhältnisse hat gezeigt, daß zwar nicht immer wirklich die kürzesten Identitätsperioden des Diskontinuums mit den makroskopisch ausgezeichneten Koordinatenachsen übereinstimmen, daß es aber doch stets relativ sehr kurze Perioden sind, welche dies tun. Die Folge davon ist, daß in dem Elementarkörper, den man mit den aus makroskopischen Beobachtungen gewonnenen Achse bildet, unter Umständen mehr als ein identischer Punkt gelegen sein kann. Betrachtet man z. B. die allseitig flächenzentrierte kubische Basiszelle (Fig. 209 m). Die Achsenrichtungen — Richtungen der Würfelkanten — wurden gewählt, weil sie sich in den Wachstumsformen der kubischen Kristalle besonders deutlich äußern. Würde man dies nicht wissen, so würde man vom Standpunkt des Raumgitters aus die drei kürzesten Identitätsperioden des Gitters, nämlich die Richtungen vom Eckpunkt zu den 3 Flächenmitten wählen. Denn wenn man aus diesen Identitätsperioden einen trigonalen Elementarkörper bildet, so enthält er nur einen einzigen identischen Punkt, ist also einfach primitiv, während das aus den Würfelkanten gebildete Parallelepiped vier translatorisch identische Punkte enthält und somit vierfach primitiv ist. Es gibt also einen kleineren Bereich als den allseitig flächenzentrierten kubischen Elementarkörper, aus welchem man sich durch bloße Translation den ganzen Kristall aufgebaut denken kann. Obwohl man also durch die Wahl der Würfelkanten als Achsen einen vom Raumgitterstandpunkt aus komplizierten Elementarkörper erhält, nimmt man dies doch in Kauf, um durch die Beibehaltung der makroskopisch ausgezeichneten Achsen den Symmetrieverhältnissen besser gerecht zu werden und schon bei der Wahl des Elementarkörpers im Diskontinuum die wichtigsten Eigenschaften des Kontinuums mit zu berücksichtigen. Diese gedrängte Übersicht über die Systematik der Kristallstrukturlehre läßt nun erkennen, worin das Ziel einer Strukturanalyse vom kristallographischen Standpunkt aus besteht und welche Stufen in der Beschreibung eines gegebenen Kristalles zu berücksichtigen sind:

a) Zunächst erfolgt die Zuteilung zu einem bestimmten Kristallsystem auf Grund geometrischer Längen- und Winkelmessungen; man kennt dann das der inneren Struktur und daher auch den äußeren Formen am besten angepaßte Koordinatensystem. Die Wahl dieses Koordinatensystems bringt es mit sich, daß das aufs Diskontinuum bezogene Elementarparallelepiped unter Umständen mehrfach primitiv ist.

b) Durch makroskopisch physikalische Untersuchung, welche die Beobachtung der Wachstumsformen hinsichtlich der Frage der Gleichwertigkeit von Ebenen ergänzt, kann es gelingen, den Kristall innerhalb des Systems einer bestimmten Klasse zuzuordnen; hierdurch sind seine makroskopisch erkennbaren Symmetrieelemente festgelegt.

c) Die Kristallanalyse mit Röntgenstrahlen gestattet zunächst, die Identitätsperioden auf den nach Punkt a) gewählten kristallographischen Achsen im absoluten Maß (also in Ångström) zu vermessen und die Translationsgruppe zu bestimmen. Man kann aber auch noch durch die Feststellung von Schraubungs- und Gleitkomponenten die vorliegenden Gitterkomplexe auffinden und unter Hinzunahme der Ergebnisse des Punktes b) den Kristall einer ganz bestimmten Raumgruppe zuteilen. Wenn die vorhandenen Gitterkomplexe keinen frei veränderlichen Parameter enthalten, ist hierdurch die Beschreibung insofern vollendet, als die Schwerpunktslagen aller im Gitter enthaltenen Teilchen (Atome oder Ionen) in bezug auf ein rationelles Koordinatensystem in cm^{-8} angegeben werden können und die kristallographische Eigensymmetrie der Punkte bekannt ist.

D. Kristallbeschreibung und Kristallberechnung.

1. Die Bezeichnung von Flächen, Richtungen und Punkten.

Wir können nun wieder zu der im Anfang des vorigen Kapitels aufgestellten Frage nach dem für die Beschreibung eines Kristalls am besten geeigneten Koordinatensystem zurückkehren und erkennen, daß das in dem letzten Abschnitt Enthaltene die Antwort auf diese Frage gibt. Sie lautet: Man sucht zunächst die Symmetrien des Kristalls auf, wählt je nach dem Ergebnis eines der 7 Koordinatensysteme und orientiert dieses entsprechend den gefundenen Symmetrieeigenschaften. Dann wird die Beschreibung aller Flächen, Kanten, sowie sämtlicher physikalischer Eigenschaften in der einfachsten Form erfolgen können, denn die kristallographisch gleichwertigen Richtungen befinden sich hier auch zu den Koordinatenachsen in bevorzugter Lage. Nachdem wir also sicher sind, das für die Beschreibung eines gegebenen Kristalls notwendige Koordinatensystem in rationeller Weise wählen zu können, sei nunmehr dazu übergegangen, ganz kurz darzustellen, wie man Flächen, Richtungen und Punkte am einfachsten eindeutig bezeichnen kann.

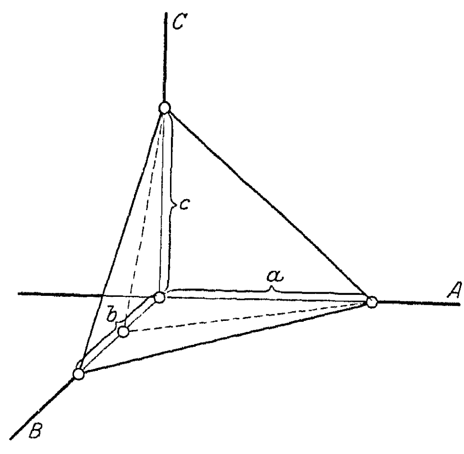


Fig. 216.
Die Fläche ist durch die Angabe der drei Koordinatenabschnitte *a*, *b* und *c* festgelegt.

Die Lage einer Fläche in bezug auf ein gewähltes Koordinatensystem und — infolge der rationalen Wahl dieses Systems — auch die Lage der Fläche in bezug auf die Symmetrieelemente des Kristalls ist eindeutig bestimmt, wenn die Größe und das Vorzeichen der drei Achsenabschnitte gegeben sind, wie dies aus der Fig. 216 zu ersehen ist. Bei der kristallographischen Beschreibung einer Fläche kommt es aber fast immer nur auf ihre Lage und nicht auch auf ihre Größe an, welch letztere im wesentlichen von der Dauer des Kristallisationsvorganges, aber nicht von den ihn beherrschenden Gesetzmäßigkeiten abhängt. Ob der Kristall groß oder klein ist, kann für die Beurteilung seiner äußeren Form gleichgültig sein, wenn wir wirklich überzeugt sind, daß die Raumgittertheorie das Richtige trifft.

Die Richtung einer Fläche im Raum ist aber schon durch das Verhältnis der drei Achsenabschnitte eindeutig festgelegt, so daß dieses ausreicht, um die Fläche kristallographisch genügend zu charakterisieren. Hierbei ist es zweckmäßig, die Maßstäbe auf den Koordinatenachsen nur dann gleich zu wählen, wenn die Achsen kristallographisch gleichwertig sind, also bei einer dem Kristall zukommenden Deckbewegung ineinander übergehen. Sonst wird man im Hinblick auf die diskontinuierliche Struktur die Maßstäbe auf den Koordinatenachsen zweckmäßigerweise so wählen, wie es den Identitätsperioden in den betreffenden Richtungen entspricht, denn die Begrenzungsebenen des Scheinkontinuums sind ja stets Netzebenen des Diskontinuums.

Würde man z. B. bei der in Fig. 216 gezeichneten Ebene die Abschnitte auf den drei Koordinatenachsen direkt in Zentimetern messen, so wäre die Bezeichnung der Ebene irrational, nämlich für die hier gewählten speziellen Dimensionen 3,64 : 2,28 : 3,16. Wählt man aber als Einheiten auf den Achsen die Identitätsabstände aufeinanderfolgender Punkte, so erhält man für die die Ebene charakterisierenden Achsenabschnitte die ganzen Zahlen 1, 2, 1. Diese geeignete

Wahl der Maßstäbe ist natürlich streng nur dann möglich, wenn man die Identitätsperioden auf den kristallographischen Achsen kennt, also erst dann, wenn man den Kristall röntgenometrisch vermessen hat. Man kann aber auch bereits durch makroskopische Winkelmessungen indirekt auf das Verhältnis dieser Maßstäbe einen Schluß ziehen.

Wenn man nämlich eine Ebene kennt, von der man weiß, daß ihr die Achsenabschnitte 1, 1, 1 zukommen, dann hat man durch direkte Messung ihrer Achsenabschnitte ein für allemal das gesuchte Verhältnis der Maßstäbe auf den Achsen und damit die den Kristall als Diskontinuum beherrschende Metrik gefunden. Ob es die richtige ist, hängt davon ab, ob die mit den Achsenabschnitten 1, 1, 1 angenommene Fläche in Wirklichkeit auch diese Achsenabschnitte besitzt. Ist dies nicht der Fall, besitzt also z. B. die als 1, 1, 1 angenommene Ebene in Wirklichkeit die Achsenabschnitte 1, 2, 1, dann ist die wirkliche Identitätsperiode auf der b-Achse nur halb so groß, als die von uns angenommene und das wirkliche Achsenverhältnis unterscheidet sich von dem durch die makroskopische Flächenmessung gewonnenen um den Faktor 2 bei dem Wert für die b-Achse. Man sieht daraus, daß das makroskopisch kristallographische Achsenverhältnis stets nur bis auf ganzzählige Vielfache mit dem wahren Achsenverhältnis — mit dem Verhältnis der Identitätsperioden auf den Kristallachsen — übereinzustimmen braucht. Je größere Sicherheit bei der Wahl der Ausgangsfläche vorherrscht, um so gewisser stimmt das kristallographische Achsenverhältnis mit dem röntgenometrischen überein.

Diejenige Fläche, auf die man in dieser Weise alle übrigen Flächen bezieht, nennt man die Grundfläche. Von ihrer glücklichen Wahl hängt es ab, ob es gelingt, alle an dem Kristall gemessenen Ebenen in einheitlicher Weise durch kleine ganze Achsenabschnitte zu beschreiben. Je mehr Ebenen an einem Kristall gemessen werden und bei je mehr Ebenen eine einfache Beschreibung mit Hilfe kleiner ganzer Zahlen gelingt, um so sicherer bedeutet das makroskopische Achsenverhältnis auch das Verhältnis der wahren Identitätsperioden auf den kristallographischen Achsen.

Die Lage der Fläche kann man also durch die Angabe der drei Achsenabschnitte selbst festlegen, man kann es aber auch anders machen. Aus der analytischen Geometrie des Raumes ist bekannt, daß die Lage einer Fläche vollständig bestimmt ist durch die Angabe der Richtungskosinusse ihrer Normalen. In bezug auf die drei Koordinatenachsen kann man also eine Ebene auch durch diese drei Größen $\cos\psi_1$, $\cos\psi_2$, $\cos\psi_3$ charakterisieren. Sie sind voneinander nicht unabhängig, sondern es besteht zwischen ihnen eine geometrische Beziehung; in rechtwinkeligen Systemen ist es die Gleichung

$$\cos^2\psi_1 + \cos^2\psi_2 + \cos^2\psi_3 = 1\,. \qquad (1)$$

Dies entspricht der Tatsache, daß auch nicht die drei Achsenabschnitte selbst, sondern bloß ihr Verhältnis bekannt sein muß, um die Lage der Ebene eindeutig zu charakterisieren. Man kann auch von der analytisch geometrischen Formulierung einer Ebene im Raum ausgehen. Die Gleichung einer Ebene lautet

$$Ax + By + Cz = K\,. \qquad (2)$$

Hier sind A, B, C und K individuelle Konstanten, während $x\,y\,z$ die laufenden Koordinaten jedes Punktes der Ebene bedeuten. Die Gleichung (2) sagt also aus: Die Gesamtheit aller Punkte, welche auf der durch A, B, C und K bestimmten Ebene liegt, paßt mit ihren Koordinaten $x\,y\,z$ in die Gleichung (2); eine spezielle Ebene ist dann durch die Zahlenwerte der Konstanten ausgewählt. Für parallele Ebenen ist das Verhältnis $A:B:C$ das gleiche, K ist also bloß vom Abstand der Ebene vom Nullpunkt abhängig. Wenn K gleich Null ist, geht die Ebene durch den Koordinatenanfangspunkt hindurch, für ihre Lage sind dann bloß die drei Konstanten A, B, C maßgebend.

In welcher Beziehung stehen diese Konstanten mit den Achsenabschnitten a, b, c der Ebene auf den drei Koordinatenachsen?

Den Schnittpunkt der Ebene (2) mit der x-Achse erhält man, wenn man für y und z in der Gleichung (2) den Wert Null setzt. Seine x-Koordinate, also der Achsenabschnitt a der Ebene auf der x-Achse, hat dann die Größe

$$x = a = \frac{K}{A}.$$

Dasselbe gilt auch für die beiden anderen Achsenabschnitte, so daß man die Beziehungen

$$a = \frac{K}{A}, \quad b = \frac{K}{B}, \quad c = \frac{K}{C}$$

bekommt. Die Achsenabschnitte a, b, c einer Ebene sind also den Koeffizienten A, B, C in der sie charakterisierenden Gleichung umgekehrt proportional. Kennen wir das Verhältnis dieser Konstanten $A:B:C$, so ist wiederum die Ebene ihrer Lage nach genau so bestimmt, wie durch die Angabe des Verhältnisses $a:b:c$ oder durch die Angabe der drei Winkel ψ_1, ψ_2 und ψ_3, welche die Normale der Ebene mit den drei Koordinatenachsen einschließt.

Man kann also eine Ebene in dreierlei Weise ihrer Lage nach bestimmen, wie dies die Tabelle 54 zeigt; sowohl die Richtungskosinusse, als auch die Koeffizienten der Gleichung (2) verhalten sich umgekehrt proportional den Achsenabschnitten. Meist verwendet man zur Bezeichnung einer Ebene die kleinsten teilerfremden ganzen Zahlen, die den reziproken Achsenabschnitten proportional sind, und nennt sie die MILLERschen Indizes der betreffenden Ebene $(h\,k\,l)$.

Tabelle 54.

Achsenabschnitte	Richtungskosinus	Konstante der Gleichung $A_1 x + B_1 y + C_1 z = K$
$a:b:c$	$\cos\psi_1$, $\cos\psi_2$, $\cos\psi_3$;	$A_1 : B_1 : C_1$
	$\cos\psi_1 = \frac{d}{a}$	$A_1 = \frac{K}{a}$
	$\cos\psi_2 = \frac{d}{b}$	$B_1 = \frac{K}{b}$
	$\cos\psi_3 = \frac{d}{c}$	$C_1 = \frac{K}{c}$
	$\cos\psi_1 : \cos\psi_2 : \cos\psi_3 = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}$	$A_1 : B_1 : C_1 = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c}$
	d = Normalabstand der Fläche vom Ursprung	

In der Tabelle 55 sind einige wichtige auf Flächen bezügliche Formeln zusammengestellt, welche bei kristallographischen Berechnungen häufig gebraucht werden.

Im triklinen, monoklinen und rhombischen System sind die Maßstäbe auf den drei Koordinatenachsen verschieden, hier wird also das Verhältnis $a:b:c$ ein beliebiges irrationales sein können; man erhält durch die Messung von Flächenwinkeln zwei den Kristall charakterisierende, voneinander unabhängige Verhältnisse $a:b$ und $a:c$ (im triklinen und monoklinen Fall auch noch die Winkel α, β, γ bzw. β). Im tetragonalen System ist nur ein Verhältnis $a:c$ zu bestimmen, da die beiden Achsen a und b senkrecht zur tetragonalen Hauptachse infolge dieser gleichwertige Richtungen sind, also auch gleichwertige Maßstäbe besitzen müssen. Im kubischen System ist das Verhältnis stets $1:1:1$, die Ebene $(1\,1\,1)$ schneidet hier alle drei Achsen in absolut gleichen Abständen vom Nullpunkt.

Tabelle 55.

Einige wichtige Formeln, betreffend die Eigenschaften von Netzebenen im einfachen triklinen Raumgitter $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$. Durch Spezialisierung erhält man leicht die Formeln für die anderen Systeme.

Der Winkel ε zwischen zwei Ebenen (hkl) und $(h_1k_1l_1)$ ist bestimmt durch:	(I)	$\cos\varepsilon = \frac{1}{J_{hkl}\cdot J_{h_1k_1l_1}} \{ h_1h_2b^2c^2\sin^2\alpha + k_1k_2a^2c^2\sin^2\beta + l_1l_2b^2a^2\sin^2\gamma + (k_1h_2 + k_2h_1)\,abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + (h_1l_2 + h_2l_1)\,ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) + (k_1l_2 + k_2l_1)\,a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \}$.
Die Gerade $[uvw]$ bildet mit der Ebene (hkl) einen Winkel ϱ, der gegeben ist durch:	(II)	$\sin\varrho = \frac{abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}}{J_{hkl}\cdot T_{uvw}}\cdot(uh + kv + lw)$ T_{uvw} siehe Tabelle 56 (I)
Der Flächeninhalt $J_{(hkl)}$ des kleinsten Parallelogramms auf der Netzebene (hkl) ist:	(III)	$J_{hkl}^2 = h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma + 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2hlab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$
Der Abstand δ zweier aufeinanderfolgender Netzebenen (hkl) ist:	(IV)	$\delta = \frac{abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}}{J_{hkl}}$
Das Volumen V_{abc} des Elementarparallelepipeds aus den Seiten $a\,b\,c$ ist gegeben durch:	(V)	$V_{abc\alpha\beta\gamma} = abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} = \delta\cdot J_{hkl}$
Die Geradenschar $[uvw]$ ist der Ebenenschar (hkl) parallel, wenn:	(VI)	$\sin\varrho = 0$; d. h. $hu + kv + lw = 0$
Die Geradenschar $[uvw]$ steht auf der Ebenenschar (hkl) senkrecht, wenn:	(VII)	$\sin\varrho = 1$; d. h. $hu + kv + lw = \frac{J_{hkl}\cdot T_{uvw}}{abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}}$; T_{uvw} s. Tab. 56 (I)
Die Normale auf der Ebenen (hkl) hat die Indizes $[uvw]$; sie sind gegeben durch:	(VIII)	1. $\frac{a^2}{h}u + \left(-\frac{b^2}{k}r\right) + \left(-\frac{bc}{k}w\cos\alpha\right) + \frac{ac}{h}w\cos\beta + \frac{ab}{h}v\cos\gamma + \left(-\frac{ab}{k}u\cos\gamma\right) = \varrho$ 2. $\left(-\frac{b^2}{k}v\right) + \frac{c^2}{l}w + \left(-\frac{bc}{k}w\cos\alpha\right) + \frac{bc}{l}v\cos\alpha + \frac{ac}{l}u\cos\beta + \left(-\frac{ab}{k}u\cos\gamma\right) = \varrho$
Die Ebene (hkl) besitzt in bezug auf ein neues primitives Tripel $[u_1v_1w_1]$, $[u_2v_2w_2]$, $[u_3v_3w_3]$ die Koordinaten h^*, k^*, l^*:	(IX)	$h^* = hu_1 + kv_1 + lw_1$; $k^* = hu_2 + kv_2 + lw_2$; $l^* = hu_3 + kv_3 + lw_3$

Bezüglich des rhomboedrischen und hexagonalen Achsensystems ist bereits erwähnt worden, daß hier die Flächenlagen gleichzeitig auf drei in der Horizontalebene liegenden Achsen bezogen werden, wobei die positive a_1-Achse mit der positiven a_2-Achse einen Winkel von 120° bildet, welcher von der negativen a_3-Achse halbiert wird. Die drei Richtungen sind einander gleichwertig, da sie durch die trigonale Achse ineinander übergeführt werden, besitzen daher dieselbe Identitätsperiode und dieselben Maßstäbe. Die auf $a_1 = a_2 = a$ und c bezügliche Indizierung ist also durch ein einziges Achsenverhältnis $a : c$ festgelegt. Es braucht nur ein irrationales Verhältnis bestimmt zu werden, um die gesamten Ebenenlagen des Kristalls beschreiben zu können. Bezieht man die Indizierungen auf die vier Achsen a_1, a_2, a_3 und c vermittelst der Indizes $(h\,k\,i\,l)$, so ergibt sich, daß der Index i stets gegeben ist durch

$$-i = h + k\,.$$

Im rhomboedrischen System kann man die Ebenenbezeichnungen unter Umständen zweckmäßiger auf ein anderes Achsensystem beziehen, das durch die Polkanten des Rhomboeders gegeben ist und besonders zum Ausdruck bringt, daß in diesem System schief zur trigonalen Achse drei gleichwertige kurze Identitätsperioden — die Rhomboederkanten — vorhanden sind. Die Fig. 211 zeigt den Zusammenhang zwischen rhomboedrischem und hexagonalem Achsenkreuz. Man nennt $(h\,k\,\bar{i}\,l)$ die BRAVAISschen Indizes und $(h^r\,k^r\,l^r)$ die MILLERschen Indizes, bezogen auf das rhomboedrische Achsenkreuz; dann gelten die Transformationsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} h^r &= 2h + k + l\,,\\ k^r &= k - h + l\,,\\ l^r &= -2k - h + l\,, \end{aligned}\right\}\quad (A)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} h &= \frac{h^r - k^r}{3}\,,\\ k &= \frac{k^r - l^r}{3}\,,\\ -i &= h + k\,,\\ l &= \frac{h^r + k^r + l^r}{3}\,. \end{aligned}\right\}\quad (A')$$

In hexagonalen Systemen wählt man häufig in der zur hexagonalen Achse senkrechten Ebene nicht die beiden kürzesten Identitätsperioden a_1 und a_2 als Achsenrichtungen, sondern die Translation a_1 und die zu ihr senkrechte Achse b, auf welcher die Identitätsperiode $\sqrt{3}$ mal so groß ist, als auf a_1. Man gelangt auf diese Weise zu einem rhombischen Elementarkörper, welcher, wie die Fig. 214 zeigt, basisflächenzentriert ist und das feste Achsenverhältnis $a : b = 1 : \sqrt{3}$ besitzt. Man nennt diesen Elementarkörper das orthohexagonale doppelt primitive Elementarparallelepiped. Bezieht man die Ebenenlage auf dieses orthohexagonale Koordinatensystem und bezeichnet die Indizes mit $h^o\,k^o\,l^o$, dann gelten die Transformationsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} h^o &= 2h^r - k^r - l^r\,,\\ k^o &= k^r - l^r\,,\\ l^o &= h_r + k^r + l^r \end{aligned}\right\}\quad (B)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} h^r &= 2h^o + 2l^o\,,\\ k^r &= h^o + 3k^o + 2l^o\,,\\ l^r &= -h^o - 3k^o + 2l^o\,. \end{aligned}\right\}\quad (B')$$

Den Zusammenhang zwischen den BRAVAISschen Indizes $(h\,k\,\bar{i}\,l)$ und den orthohexagonalen $(h^o\,k^o\,l^o)$ vermitteln die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} h^o &= k + 2\,h\,, \\ k^o &= k\,, \\ l^o &= l \end{aligned}\right\} \quad (C)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} h &= \frac{h^o - k^o}{2}\,, \\ k &= k^o\,, \\ -i &= h + k\,, \\ l &= l^o\,. \end{aligned}\right\} \quad (C')$$

Durch die Gleichungssysteme (A) bis (C′) lassen sich die verschiedenen Indizierungsmöglichkeiten rhomboedrischer und hexagonaler Gitter ineinander überführen.

Bei der Festlegung von Richtungen, die am Kristall äußerlich als Kanten erkennbar sind, kann man wiederum diejenige Gerade, welche die betreffende Richtung angibt, parallel zu sich selbst beliebig verschieben, ohne die Richtung selbst dabei zu verändern. Wir denken uns also stets die zu bezeichnende Kristallrichtung durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gelegt. Die Richtung einer durch den Nullpunkt gehenden Gerade wird aber durch das Verhältnis der Koordinaten $x\,y\,z$ irgendeines ihrer Punkte gegeben, da die Gerade ja der geometrische Ort aller Punkte ist, für welche dieses Verhältnis konstant bleibt. Die Koordinaten $(x\,y\,z)$ messen wir in den verschiedenen Achsenrichtungen wiederum mit verschiedenen Maßstäben, deren Verhältnis zueinander durch das Achsenverhältnis gegeben ist, genau wie dies bei der Bezeichnung von Ebenen geschah. Das eine bestimmte Richtung charakterisierende Koordinatenverhältnis $x:y:z$ bringen wir durch Kürzen oder Erweitern auf ganze teilerfremde Zahlen und nennen die aus ihnen erhaltenen Zahlenwerte $[u, v, w]$ die Indizes der Geraden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diejenigen Richtungen, welche im Kontinuum als besonders bevorzugte Kanten auftreten, im Diskontinuum mit identischen Punkten besonders dicht belegt sind, also besonders kurze Identitätsperioden besitzen.

Die Gesamtheit aller Kristallflächen, die einer bestimmten Richtung parallel gehen, nennt man die Zone dieser Richtung, die Richtung selbst heißt Zonenachse. Die Bedingung dafür, daß eine gegebene Ebene $(h\,k\,l)$ der Zone $[u, v, w]$ angehört, lautet:

$$h\,u + k\,v + l\,w = 0\,.$$

Die Tabelle 56 gibt einige wichtige Formeln, welche sich auf die Berechnung von Geraden beziehen.

Die Angabe eines Punktes im Diskontinuum erfolgt einfach durch die Angabe seiner Koordinaten, deren Maßstab wiederum durch das Achsenverhältnis geregelt ist. Einige Formeln über die Transformation der Koordinaten eines Punktes bei Übergang zu einem anderen Koordinatensystem finden sich in Tabelle 57. Zur vollständigen Beschreibung eines Raumgitters kann man z. B. sämtliche Punkte angeben, die sich im Elementarkörper befinden und die drei Translationen a, b, c, mit Hilfe deren man sich aus dem Elementarkörper den gesamten Kristall aufgebaut denken kann. Kennt man alle Symmetrieelemente des Gitters, kennt man also die Raumgruppe, in welche der betreffende Kristall einzuteilen ist, so genügt zur vollständigen Beschreibung des Raumgitters die Angabe von weniger Koordinaten. Man hat nämlich nur die „konstituierenden“ Punktlagen anzugeben, das sind diejenigen, aus welchen durch die vorhandenen Symmetrieelemente der ganze Elementarkörper aufgebaut wird; es sind die kristallographisch einander nicht gleichwertigen Punktlagen.

Tabelle 56.

Einige wichtige Formeln betreffend die Berechnung von Richtungen im einfachen triklinen Translationsgitter $a\,b\,c,\ \alpha\,\beta\,\gamma$.

Auf einer Geraden $[u v w]$ ist der Abstand identischer Punkte T_{uvw}; er ist gegeben durch:	(I)	$T^2_{uvw} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2\,bcvw\cos\alpha + 2\,cawu\cos\beta + 2\,abuv\cos\gamma$
Der Abstand zweier paralleler Geraden, welche durch die Punkte $B_1\,C_1$ bzw. $B_2\,C_2$ hindurchgehen, ist P; er ist gegeben durch:	(II)	$P = \frac{\sqrt{F^2 + G^2 + H^2 + 2\,FG\cos\gamma + 2\,FH\cos\beta + 2\,GH\cos\alpha}}{T^2_{uvw}}$; hierbei bedeuten: $F = b\,(B_2 - B_1)\,(abuv + acuw\cos\alpha + u^2a^2\cos\gamma) + c\,(C_2 - C_1)\,(acuw + abuv\cos\alpha + u^2a^2\cos\gamma)$ $G = [c\,(C_2 - C_1)\,vb - b\,(B_2 - B_1)\,wc]\,[wc + vb\cos\alpha + ua\cos\beta] - b\,(B_2 - B_1)\,(u^2a^2 + abuc\cos\gamma + acuw\cos\beta)$ $H = [b\,(B_2 - B_1)\,wc - c\,(C_2 - C_1)\,vb]\,[vb + wc\cos\alpha + ua\cos\gamma] - c\,(C_2 - C_1)\,(u^2a^2 + abuv\cos\gamma + acuw\cos\beta)$
Der Winkel ϱ zwischen den beiden Geradenscharen $[u_1v_1w_1]$ und $[u_2v_2w_2]$ ist bestimmt durch:	(III)	$\cos\varrho = \frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + bc\,(v_1w_2 + w_1v_2)\cos\alpha + ac\,(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + ab\,(u_1v_2 + v_1u_2)\cos\gamma}{T_{u_1v_1w_1} \cdot T_{u_2v_2w_2}}$
Zwei Gerade $[u_1v_1w_1]$ und $[u_2v_2w_2]$ stehen aufeinander senkrecht, wenn:	(IV)	$a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + bc\,(v_1w_2 + w_1v_2)\cos\alpha + ac\,(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + ab\,(u_1v_2 + v_1u_2)\cos = 0$

Tabelle 57.

$[[m\,n\,p]]$ sind die Koordinaten eines Punktes bezogen auf ein primitives Tripel abc. $[u_1v_1w_1]$, $[u_2v_2w_2]$, $[u_3v_3w_3]$ seien die Richtungen der neuen Koordinatenachsen bezogen auf die alten, welche wiederum ein primitives Tripel bilden mögen. Die Indizes der neuen Koordinatenebenen $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ und $(h_3k_3l_3)$ drücken sich dann aus:

Die neue (1 0 0) Ebene hat auf das alte System bezogen die Indizes $(h_1k_1l_1)$; für sie gilt: $h_1:k_1:l_1 = (v_2w_3 - v_3w_2):(w_2u_3 - u_2w_3):(u_2v_3 - v_2u_3)$.

Die neue (0 1 0) Ebene hat auf das alte System bezogen die Indizes $(h_2k_2l_2)$; für sie gilt: $h_2:k_2:l_2 = (v_3w_1 - v_1w_3):(w_3u_1 - u_3w_1):(u_3v_1 - v_3u_1)$.

Die neue (0 0 1) Ebene hat auf das alte System bezogen die Indizes $(h_3k_3l_3)$; für sie gilt: $h_3:k_3:l_3 = (v_1w_2 - v_2w_1):(w_1u_2 - u_1w_2):(u_1v_2 - v_1u_2)$.

Aus diesen Flächenindizes errechnen sich — wenn man sie **nicht** auf ihre primitivste Form bringt — die Koordinaten $[[m^*\,n^*\,p^*]]$ in bezug auf das neue Achsensystem:

$$\left.\begin{aligned} \pm m^* &= mh_1 + nk_1 + pl_1 \\ \pm n^* &= mh_2 + nk_2 + pl_2 \\ \pm p^* &= mh_3 + nk_3 + pl_3 \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

Das Vorzeichen ergibt sich aus der gewählten Achsenrichtung.

So genügt es z. B. anzugeben, daß Aluminium oder Kupfer in der Raumgruppe O_h^5 kristallisiert und die konstituierende Punktlage [[000]] besitzen. Daraus folgt, daß die Koordinaten der im Elementarkörper befindlichen Atome die Werte

$$[[0\,0\,0]],\quad [[{}^1/_2\,{}^1/_2\,0]],\quad [[{}^1/_2\,0\,{}^1/_2]],\quad [[0\,{}^1/_2\,{}^1/_2]]$$

haben. Im Diamantgitter genügt z. B. die Angabe, daß die Raumgruppe O_h^7 vorliegt und daß die konstituierende Punktlage [[0 0 0]] ist; die acht Diamantatome des Elementarkörpers haben dann die Koordinaten

$$[[0\,0\,0]],\quad [[{}^1/_4\,{}^1/_4\,{}^1/_4]],\quad [[{}^1/_2\,{}^1/_2\,0]],\quad [[{}^1/_2\,0\,{}^1/_2]],\quad [[0\,{}^1/_2\,{}^1/_2]],\quad [[{}^3/_4\,{}^1/_4\,{}^3/_4]],$$
$$[[{}^3/_4\,{}^3/_4\,{}^1/_4]],\quad [[{}^1/_4\,{}^3/_4\,{}^3/_4]].$$

2. Die projektive Darstellung von Kristallen.

Die kristallographischen Projektionsverfahren haben alle das Ziel, die dreidimensionalen Mannigfaltigkeiten von Netzebenen oder Richtungen im räumlichen Kristall, die nur schwer anschaulich vorstellbar sind, so auf zweidimensionale Flächen (Kugeln oder Ebenen) abzubilden, daß man einen raschen und guten Überblick über ihre Eigenschaften (gegenseitige Lage, Zonenzusammengehörigkeit usw.) erhält. Es gibt eine große Zahl solcher Projektionsverfahren; hier sollen nur diejenigen erwähnt werden, die bei der Auswertung von Röntgendiagrammen wichtig sind.

Wenn die Achsenwinkel α, β, γ und das Achsenverhältnis $a:b:c$ eines Kristalls gegeben sind, so lassen sich daraus die Winkel zwischen irgend zwei Flächen oder Richtungen berechnen. Denn das Achsenverhältnis stellt ja dasjenige System von Maßstäben auf den verschiedenen Achsenrichtungen dar, mit Hilfe dessen sich die Gesamtheit aller beobachteten Flächen am einfachsten ganzzählig wiedergeben läßt, ist also in letzter Linie aus den Flächenwinkeln abgeleitet worden. Kennt man nicht nur das Achsenverhältnis, sondern auch die Absolutwerte der Identitätsperiode auf den Achsen, was mit Hilfe der röntgenometrischen Untersuchung möglich ist, so kann man nicht nur die Winkel zwischen je zwei beliebigen Flächen oder Richtungen angeben, sondern auch die Identitätsperioden auf jeder beliebigen Richtung und den Normalabstand irgend zweier aufeinander folgender Netzebenen sowie den Flächeninhalt beliebiger Parallelogramme auf den Netzebenen. Da die Formeln, welche diese Berechnung gestatten, bei Kristallstrukturbestimmungen sehr häufig Anwendung finden, sind sie in den Tabellen 55 und 56 zusammengestellt.

Die makroskopische Beschreibung eines triklinen Kristalls ist vollendet, wenn man die Winkel zwischen den drei Koordinatenachsen α, β, γ und das Achsenverhältnis $a:b:c$ kennt, welches man nach Übereinkunft stets als $a:1:b$ angibt. Es sind also fünf voneinander unabhängige Größen zu bestimmen, wozu mindestens fünf unabhängige Winkelmessungen notwendig sind. Im Hinblick auf seine diskontinuierliche Struktur ist das einfache trikline Translationsgitter festgelegt, wenn die drei Identitätsperioden a, b und c im absoluten Maß bekannt und die drei Winkel α, β, γ gemessen sind. Man hat also hierzu sechs voneinander unabhängige Größen zu bestimmen.

Monokline Kristalle sind makroskopisch vollkommen durch die Angaben von $a:b:c$ und den Winkel β bestimmt, da hier stets $\alpha = \gamma = 90^0$ gesetzt werden kann. Es sind hierzu drei voneinander unabhängige Winkelmessungen notwendig. Das einfache monokline Translationsgitter bedarf zu seiner Bestimmung die Angabe der vier Größen a, b, c und β.

Bei rhombischen Kristallen ist stets $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$, so daß makroskopisch nur durch zwei Winkelmessungen das Verhältnis $a:b:c = a:1:c$

bestimmt werden braucht. Für die Angabe des Diskontinuums sind die drei Absolutwerte der Elementarkörperkanten nötig.

Rhomboedrische, tetragonale und hexagonale Kristalle sind durch eine einzige Winkelmessung mit Hilfe des Achsenverhältnisses $a:c$ oder mit Hilfe des Rhomboederkantenwinkels α charakterisiert. Das Translationsgitter ist bekannt, wenn $a\left(=2r\sin\frac{\alpha}{2}\right)$ und c bzw. r (Rhomboederkante) und α ihrem Absolutwert nach gegeben sind.

In allen kubischen Kristallen bilden Flächen mit gleichen Indizes bei den verschiedensten Substanzen stets die gleichen Winkel miteinander. Es ist hier $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$; der Elementarkörper ist durch die Angabe einer einzigen Größe a, der Identitätsperiode auf der Würfelkante, bestimmt.

Bei der Beschreibung der Kristallformen denkt man sich nach Übereinkunft stets die Hauptachse des Kristalls zur c-Achse gemacht (Z-Achse des Koordinatensystems) und vertikal gestellt, eine Ausnahme tritt nur bei der Beschreibung derjenigen Kristalle ein, die monoklin prismatisch kristallisieren, da man hier die zur b-Achse gemachte Hauptachse horizontal zu legen pflegt.

a) Die Kugelprojektion und die stereographische Projektion.

Alle im dreidimensionalen Raum überhaupt möglichen Richtungen lassen sich auf die Gesamtheit der Radien einer Kugel abbilden. Jeder Kugelradius durchstößt die Oberfläche der Kugel in einem bestimmten Punkt, der als Repräsentationspunkt für die festzulegende Richtung gelten kann. An einem gegebenen Kristall bilden die Normalen der Begrenzungsflächen ein Bündel von endlich vielen miteinander fest verbundenen Richtungen im Raum, die sich durch ebenso viele Repräsentationspunkte auf der Kugeloberfläche wiedergeben lassen: J e d e r F l ä c h e d e s K r i s t a l l s e n t s p r i c h t d e r j e n i g e P u n k t, i n d e m i h r e N o r m a l e d i e K u g e l o b e r f l ä c h e d u r c h s t ö ß t.

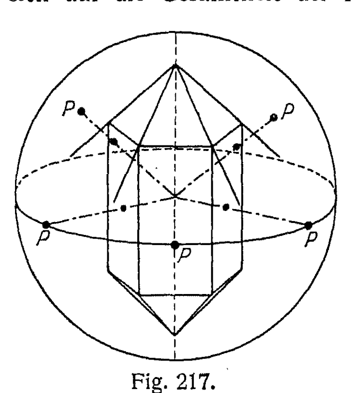


Fig. 217.
Kugelprojektion eines hexagonalen Kristalles; die Punkte P sind die P o l e der gezeichneten Wachstumsflächen.

Diesen Punkt erhält man in folgender Weise: Man denkt sich den Kristall (z. B. den in Fig. 217 gezeichneten Bergkristall) in das Innere einer großen hohlen Kugel so hineingestellt, daß ihr Mittelpunkt irgendwo im Inneren des Kristalls liegt. Nunmehr fällt man vom Kugelmittelpunkt auf jede Begrenzungsfläche bzw. auf die Ebene, in welcher sie liegt, die Normale, verlängert diese so lange, bis sie die Kugeloberfläche durchstößt und markiert die Durchstoßpunkte; sie charakterisieren eindeutig die Lage der an dem Kristall vorkommenden Wachstumsflächen. Man nennt sie die F l ä c h e n p o l e, die entstehende Figur die P o l f i g u r des gegebenen Kristalls.

Um den inneren Winkel α zwischen zwei Ebenen $(h\,k\,l)$ und $(h'\,k'\,l')$ zu finden, konstruiert man ihre Pole und mißt auf dem diese Pole verbindenden größten Kugelkreis den Winkelabstand β. Es ist dann, wie man aus der Fig. 218 leicht ersehen kann, der gesuchte Winkel α

$$\alpha = 180^0 - \beta\,.$$

Aus der Polfigur eines Kristalls kann man also die Winkel zwischen zwei beliebigen Ebenen direkt ablesen. Noch einfacher gestaltet sich in dieser Darstellungsweise die Charakterisierung von Richtungen, die einfach durch ihre Durchstoßpunkte mit der Kugeloberfläche festgelegt werden. Der spitze Winkel α

zwischen zwei beliebigen Richtungen $[u\,v\,w]$ und $[u_1\,v_1\,w_1]$ ist direkt auf dem ihre Pole verbindenden Größtkreis abzulesen.

Die Ebenen einer Zone sind dadurch aus der Gesamtheit aller Ebenen hervorgehoben, daß ihre Normalen alle in einer Ebene liegen, die auf der Zonenachse senkrecht steht, es müssen also ihre Pole auf der Kugelfläche ebenfalls in einer Ebene liegen, welche auf der Zonenachse senkrecht steht und durch den Kugelmittelpunkt hindurchgeht. Diese Ebene schneidet aber aus der Kugel einen größten Kreis heraus, der den Repräsentationspunkt der Zonenachse als Pol besitzt. Die Flächenpole tautozonaler Ebenen liegen also stets auf einem größten Kugelkreis. Wählt man ihn zum Äquator, so sind die Durchstoßpunkte der Zonenachse der Nord- und Südpol der Kugel.

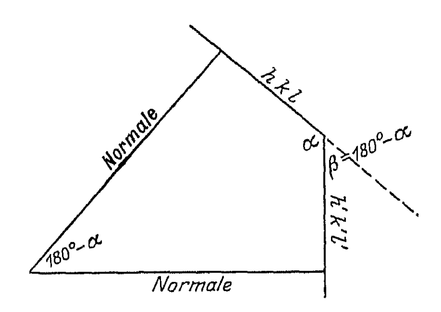


Fig. 218.
Der innere Winkel α zwischen den beiden Netzebenen $(k\,k\,l)$ und $(k'\,k'\,l')$ ist supplementar zu dem Winkel zwischen den Normalen.

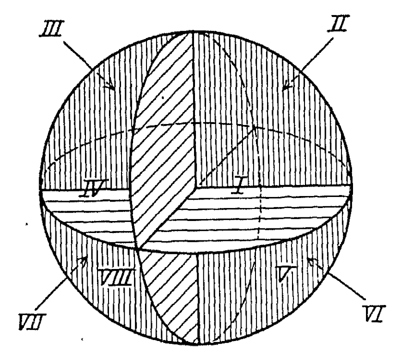


Fig. 219.
Die Zonenkreise [100], [010] und [001] zerlegen die Kugeloberfläche in Oktanten.

Man kann nun die Kugel durch die Zonenkreise der wichtigsten Richtungen [0 0 1], [1 0 0] und [0 1 0], das sind die Koordinationsachsen im Falle rhombischer, tetragonaler, hexagonaler oder kubischer Symmetrie in Oktanten zerlegen, wie dies in Fig. 219 dargestellt ist. Nummeriert man diese Oktanten, so wie dies die Figur zeigt, so erhält man folgendes Schema: Es haben ihre Pole

im	I. Oktanten	die	Flächen	$(h\,k\,l)$
,,	II. ,,	,,	,,	$(\bar{h}\,k\,l)$
,,	III. ,,	,,	,,	$(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$
,,	IV. ,,	,,	,,	$(h\,\bar{k}\,l)$
,,	V. ,,	,,	,,	$(h\,k\,\bar{l})$
,,	VI. ,,	,,	,,	$(\bar{h}\,k\,\bar{l})$
,,	VII. ,,	,,	,,	$(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$
,,	VIII. ,,	,,	,,	$(h\,\bar{k}\,\bar{l})$.

Besitzt der Kristall in bezug auf seine äußeren Wachstumsflächen irgendwelche Symmetrieelemente, die man sich durch die Mittelpunkte des Kristalls gelegt denken kann, so hat die Polfigur dieselbe Symmetrie. Im Falle der Klasse O_h sind z. B. alle acht Oktanten miteinander gleichwertig, sämtliche Pole, die sich in einem Oktanten befinden, müssen auch in allen anderen Oktanten in entsprechender Lage vorkommen.

So übersichtlich und einfach die Kugelprojektion auch ist, so besitzt sie doch einen gewissen Nachteil. Es ist zu ihrer Darstellung eine dreidimensionale Kugelfläche nötig, ein Umstand, der die Mitteilung von irgendeinem Ergebnis nach dieser Methode erschwert. Es gibt aber ein einfaches Projektionsverfahren,

durch das die auf der Kugel befindliche Polfigur winkeltreu auf eine Ebene abgebildet werden kann, wobei die Kreise auf der Kugelfläche wiederum als Kreise oder Kreisbögen (einschließlich der geraden Linie) erscheinen, die sogenannte stereographische Projektion. Die Ebene, in welche die Projektion der Kugeloberfläche stattfindet, ist gewöhnlich die Äquatorebene, also die zur Zonenachse [0 0 1] senkrechte Ebene, die durch den Mittelpunkt der Kugel hindurchgeht.

Man denkt sich nun die obere Halbkugel (Fig. 220) auf die obere Seite dieser Ebene und die untere Halbkugel auf die untere Seite projiziert, wobei die Projektion eines auf der oberen Halbkugel befindlichen Punktes P dadurch vermittelt wird, daß er auf der Geraden GG, welche ihn mit dem Südpol der Kugel verbindet, so lange verschoben wird, bis er in die Projektionsebene PE gelangt.

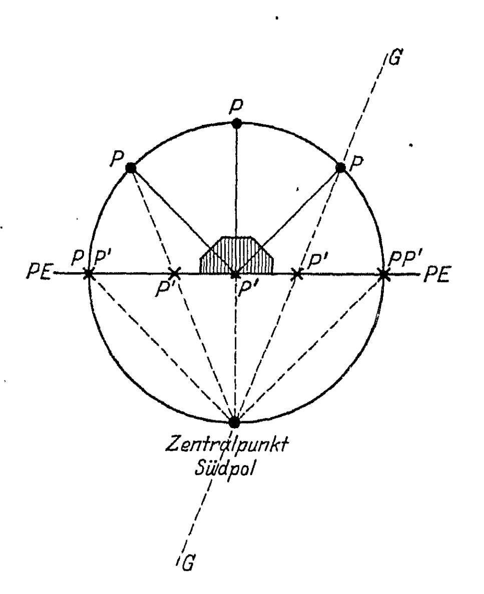


Fig. 220.
Die Punkte P, die auf der Kugeloberfläche liegen, gelangen bei der stereographischen Projektion in die Äquatorebene nach P'.

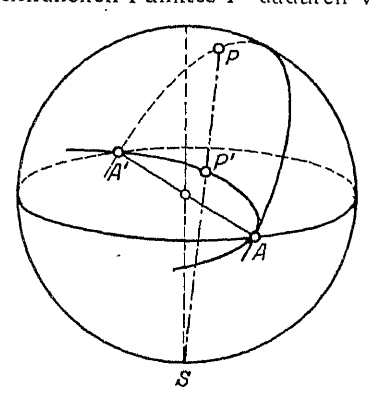


Fig. 221.
Die Größtkreise der Kugel bilden sich in der Äquatorebene als Kreisbögen ab.

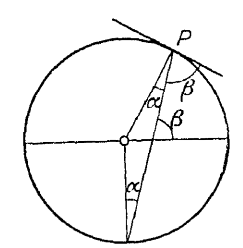


Fig. 222.
Die stereographische Projektion bildet winkeltreu ab.

Der Südpol heißt der Zentralpunkt für die Projektion aller Punkte der oberen (nördlichen) Hemisphäre, während der Nordpol für die Punkte der unteren (südlichen) Hemisphäre dieselbe Rolle spielt. Alle Punkte, die auf dem Zonenkreis [0 0 1] liegen, fallen bei der Projektion auf die Peripherie des Äquatorkreises, welcher der Grundkreis genannt wird; auf ihm fallen Pol P und Projektion P' zusammen. Jede Meridianebene, die durch beide Pole der Kugel hindurchgeht, projiziert sich, wie man leicht erkennt, als Durchmesser des Grundkreises. Alle übrigen Größtkreise der Kugel stellen Teile von Kreisbögen dar, welche durch die diametral gegenüberliegenden Punkte AA' des Grundkreises hindurchgehen (vgl. Fig. 221). Die winkeltreue Abbildung der Kugeloberfläche auf die Äquatorebene ist bei der stereographischen Projektion darin begründet, daß, wie die Fig. 222 erkennen läßt, der Winkel β, den der Sehstrahl mit der Projektionsebene einschließt, gleich ist dem Winkel β', welchen er mit der Tangentialebene an die Kugel im Pol P bildet.

Denkt man sich ein auf die Kugeloberfläche gezeichnetes geographisches Gradnetz bei der Projektion mit auf die Äquatorebene projiziert, so kann man die auf Grund von Winkelmessungen erhaltenen Flächenpole besonders leicht in die Projektion eintragen. Andererseits lassen sich mit Hilfe eines derartigen Netzes (man nennt es das Wulffsche Netz) aus der stereographischen Projektion sofort die Winkel zwischen Flächen oder Kanten ablesen, indem man sie durch Drehen des Netzes über der Polfigur auf einen größten Kugelkreis bringt und auf diesem den Winkelabstand mißt. Die Metrik dieses Wulffschen Netzes ist durch die sphärische Trigonometrie gegeben. Mit ihrer Hilfe lassen sich Dreiecke auf der Kugeloberfläche bzw. die ihnen entsprechenden Dreiecke in der stereographischen Projektion auflösen. Wenn drei beliebige Pole $(h\,k\,l)$, $(h_1\,k_1\,l_1)$, $(h_2\,k_2\,l_2)$ gegeben sind, so ist durch die die Pole P, P_1, P_2 verbindenden größten Kugelkreise auf der Kugeloberfläche ein sphärisches Dreieck bestimmt (Fig. 223), welches in der Projektion wiederum als Dreieck $P'\,P_1'\,P_2'$ erscheint.

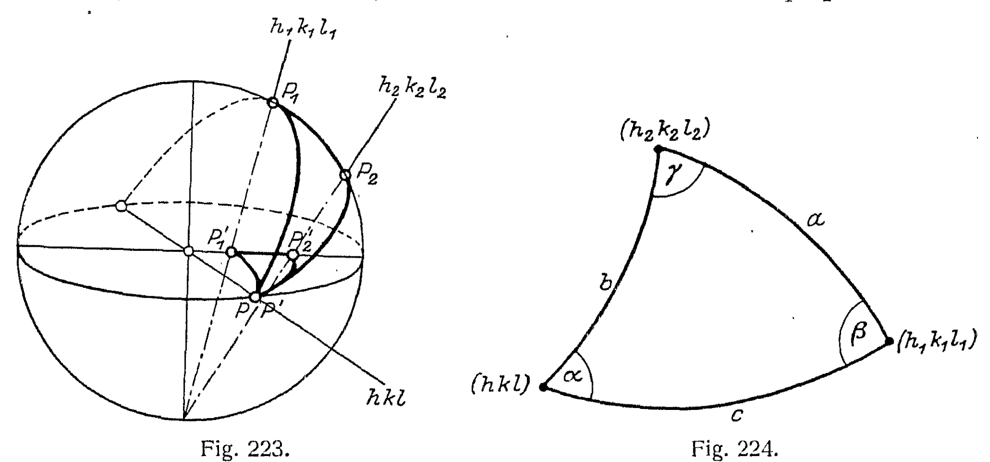


Fig. 223. Stereographische Projektion eines sphärischen Dreiecks.

Fig. 224. Bezeichnung der Winkel und Seiten in einem sphärischen Dreieck.

Für die Berechnung gelten die folgenden Grundformeln der sphärischen Trigonometrie, deren Buchstaben die in Fig. 224 gezeichnete Bedeutung haben.

1. Sinussatz: $$\frac{\sin a}{\sin \alpha} = \frac{\sin b}{\sin \beta} = \frac{\sin c}{\sin \gamma}\,.$$

2. Cosinussatz:
$$\cos a = \cos b \cdot \cos c + \sin b \cdot \sin c \cdot \cos \alpha$$
$$\cos b = \cos c \cdot \cos a + \sin c \cdot \sin a \cdot \cos \beta$$
$$\cos c = \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b \cdot \cos \gamma\,;$$

$$\cos \alpha = -\cos \beta \cdot \cos \gamma + \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \cos a$$
$$\cos \beta = -\cos \gamma \cdot \cos \alpha + \sin \gamma \cdot \sin \alpha \cdot \cos b$$
$$\cos \gamma = -\cos \alpha \cdot \cos \beta + \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos c\,.$$

Der Fig. 225a kann man entnehmen, welche Beziehungen zwischen Flächenwinkeln und Kantenwinkeln in der stereographischen Projektion gelten. Die Flächen A, B und C schneiden sich in den Kanten a, b und c, welche miteinander die Winkel α, β, γ einschließen. Vom Punkte O' sind die Normalen auf die drei Flächen gefällt; sie schließen miteinander die Winkel p, q und r ein. Welche Beziehungen bestehen zwischen den Normalenwinkeln p, q, r und den Kantenwinkeln α, β, γ?

Bilden wir aus den Durchstoßpunkten der Normalen durch die Kugel ein sphärisches Dreieck, so erhalten wir das Poldreieck der drei Ebenen A, B und C;

seine Seiten haben (in Bogengraden) die Längen p, q und r, seine Winkel haben die Werte $(180^0 - \alpha)$, $(180^0 - \beta)$ und $(180^0 - \gamma)$ (Fig. 225 b).

Es sind in der stereographischen Projektion stets die Winkel eines von drei Flächenpolen gebildeten sphärischen Dreiecks die Supplemente der Kantenwinkel dieser drei Flächen.

Durch die stereographische Projektion ist eine recht bequeme ebene Darstellung der Polfigur möglich. Trotzdem ist es für manche Zwecke gut, auf die ursprüngliche dreidimensionale Darstellungsweise zurückzugreifen, ein Verfahren, das sich besonders bei der Untersuchung von Wachstums- und Anisotropieanordnungen gut bewährt hat. Man kann auf jeder mit schwarzem Papier beklebten Globuskugel mit Kreide die Eintragung der Flächenpole vornehmen und dann auf den entsprechenden Größtkreisen direkt ihren Winkelabstand in Graden ablesen, wenn man sich vorher ein geeignetes Netz auf der Kugel konstruiert hat [55].

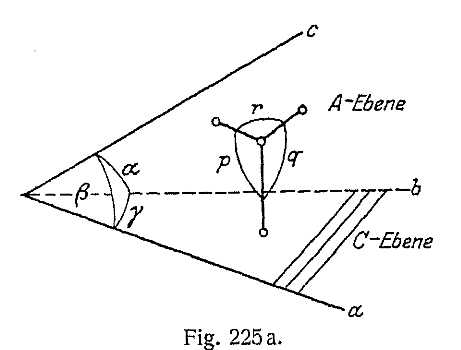


Fig. 225 a.
Beziehung zwischen Flächenwinkel und Kantenwinkel in der stereographischen Projektion.

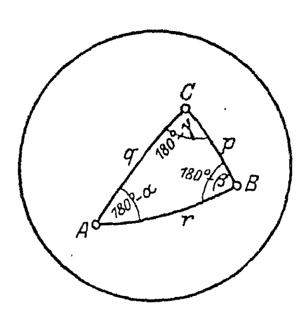


Fig. 225 b.
Beziehung zwischen Flächenwinkel und Kantenwinkel in der stereographischen Projektion.

b) Das reziproke Gitter und die quadratische Form.

Denkt man sich alle Kantenrichtungen eines gegebenen Kristalls von einem bestimmten Punkte aus als Vektoren aufgetragen, deren Längen proportional den Identitätsperioden auf den betreffenden Richtungen gewählt werden, so erhält man ein Vektorenbündel, in welchem auch die als kristallographische Achsen gewählten Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ enthalten sind. Wenn diese drei letzteren Vektoren nach Größe und Richtung bekannt sind, ist es infolge der Raumgitterstruktur möglich, jede überhaupt im Kristall vorkommende Identitätsperiode $\mathfrak{i}_{uvw}$ durch

$$\mathfrak{i}_{uvw} = \mathfrak{a}_1 \cdot u + \mathfrak{a}_2 \cdot v + \mathfrak{a}_3 w \tag{3}$$

nach den Regeln der vektoriellen Addition zu berechnen. In dieser Gleichung bedeuten $[u\,v\,w]$ ganze Zahlen und charakterisieren als Indizes die Richtung, auf welcher die Identitätsperiode $\mathfrak{i}_{uvw}$ vorkommt. Gleichzeitig sind $|[u\,v\,w]|$ die Koordinaten des ersten Punktes, den die Gerade $[u\,v\,w]$ vom Nullpunkt aus gerechnet trifft, wenn $u\,v\,w$ teilerfremd sind. Ein einfaches Translationsgitter läßt sich also hinsichtlich seiner Identitätsabstände durch ein Gleichungssystem von der Form (3) erschöpfend mit Hilfe dreier Grundvektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ darstellen. Man nennt das Vektorenbündel der $\mathfrak{i}_{uvw}$, welches man beim Auftragen aller $\mathfrak{i}$-Werte von einem Punkte aus erhält, das Zonenbündel oder das Bündel der Identitätsperioden.

Diese Darstellungsmöglichkeit ist für die quantitative Berechnung physikalischer Gittereigenschaften von der größten Bedeutung, denn sie gestattet in besonders einfacher Weise den Abstand $\mathfrak{r}_{mnp}^{m'n'p'}$ zweier identischer Punkte $|[m\,n\,p]|$

und $[[m' \, n' \, p']]$ zu berechnen und damit auch die Kraftwirkung, welche die beiden Punkte aufeinander ausüben, wenn man die plausible Voraussetzung einführt, daß die Größe dieser Kraft irgendeine Funktion der gegenseitigen Entfernung sei [56]. Legt man den Nullpunkt in einen bestimmten Gitterpunkt, so ist der Fahrstrahl r_{mnp}, welcher vom Nullpunkt zu dem nächsten Punkte der betrachteten Richtung $[[m \, n \, p]]$ führt, direkt gegeben durch den Vektor $\mathfrak{i}_{uvw}$, wenn $u \, v \, w$ die teilerfremd gemachten Indizes des betreffenden Punktes sind. Hat ein anderer Punkt die Indizes $[[m' \, n' \, p']]$, so ist der Fahrstrahl vom Nullpunkt zu ihm gegeben durch $\mathfrak{r}_{m'n'p'}$ und der Abstand der beiden Punkte $[[m \, n \, p]]$ und $[[m' \, n' \, p']]$ voneinander ist einfach die vektorielle Differenz der beiden Fahrstrahlen

$$\mathfrak{r}_{m'n'p'} - \mathfrak{r}_{mnp} = \mathfrak{r}_{mnp}^{m'n'p'} .$$

Wenn die absolute Länge der Grundvektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ durch a_1, a_2, a_3 oder, was kristallographisch üblicher ist, durch a, b und c gegeben ist und ihre Winkel zueinander α, β und γ betragen, so erhält man die Länge eines Vektors $\mathfrak{i}_{uvw}$, also den Identitätsabstand auf der Richtung $[u \, v \, w]$, als den absoluten Betrag (4) dieses Vektors. Man bezeichnet ihn mit

$$i = |\mathfrak{i}| , \tag{4}$$

er hängt mit den gegebenen Größen $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ durch die Gleichung

$$|\mathfrak{i}|^2 = u^2 a^2 + v^2 b^2 + w^2 c^2 + 2 u v \, ab \cos\gamma + 2 vw \, bc \cos\alpha + wu \, c a \cos\beta \tag{5}$$

zusammen. Der Winkel zwischen zwei Vektoren $\mathfrak{i}_1$ und $\mathfrak{i}_2$ ist gegeben durch die Gleichung

$$\cos(\mathfrak{i}_1, \mathfrak{i}_2) = \frac{(\mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2)}{|\mathfrak{i}_1| \cdot |\mathfrak{i}_2|} , \tag{6}$$

wobei das skalare Produkt im Zähler durch

$$\left. \begin{aligned} (\mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2) = u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2 + (u_1 v_2 + u_2 v_1) \, ab \cos\gamma + \\ + (v_1 w_2 + v_2 w_1) \, bc \cos\alpha + (w_1 u_2 + w_2 u_1) \, ca \cos\beta \end{aligned} \right\} \tag{7}$$

gegeben ist.

Hierbei ist wiederum alles durch die das Gitter charakterisierenden Grundgrößen a, b, c, α, β, γ und durch die Indizes der beiden Richtungen ausgedrückt. Diese Formeln, die man häufig braucht, gelten für das trikline System, sie lassen sich durch spezielle Wahl der Größen a, b, c und α, β, γ leicht für die anderen Systeme hinschreiben.

Das System der i-Vektoren oder der Fahrstrahlen eignet sich immer dann besonders gut zur Behandlung von Gittereigenschaften, wenn es sich um die Berechnung von Wirkungen handelt, die, von den einzelnen Punkten ausgehend, wiederum auf einzelne Punkte wirken. Es wird in der Gitterdynamik bei der Entwicklung der Gitterpotentiale mit großem Vorteil verwendet [57]. Es gibt aber auch Eigenschaften eines Kristalls, z. B. die Ausbildung der Begrenzungsflächen, bei welchen weniger stark gewisse Richtungen als bestimmte Flächen besonders hervortreten. Auf das Diskontinuum bezogen, sind diese Flächen durch Netzebenen des Raumgitters gebildet, und das besondere Hervortreten der Kristallflächen beweist, daß für den betreffenden physikalischen Vorgang die Netzebenen und ihre Beschaffenheit (Belegungsdichte, gegenseitiger Abstand usw.) die maßgebende Rolle spielen. Ein solcher Vorgang ist z. B. auch die Reflexion monochromatischer Röntgenstrahlen an einem Kristall, wenn man sie in der Art betrachtet, wie dies im zweiten Abschnitt auf S. 118 geschehen ist (BRAGGsche Betrachtungsweise). Wünscht man ein für die Beschreibung derartiger Vorgänge geeignetes Bezugssystem zu wählen, so verwendet man nicht das Zonenbündel, sondern konstruiert ein anderes System

von Vektoren, bei dessen Konstruktion man von den Kristallflächen (Netzebenen) und nicht von den Kristallrichtungen (Identitätsperioden) ausgeht und welches ebenfalls eine vollständige Beschreibung des Kristallgitters ermöglicht.

Wenn man nämlich von einem bestimmten Punkte ausgehend die Normalen der Begrenzungsflächen eines gegebenen Kristalls aufträgt, erhält man wiederum ein Vektorenbündel, das wir das Normalenbündel $\mathfrak{n}_{hkl}$ nennen wollen. Auf ein einfaches Translationsgitter übertragen sind es die Flächennormalen der dicht belegten Netzebenen, die, wie schon erwähnt, als Wachstumsflächen physikalisch besonders hervorzutreten pflegen. Man erhält auf diese Art ein zweites, das gegebene Gitter charakterisierendes Vektorenbündel. Während aber beim Zonenbündel nicht nur die Richtungen der Vektoren $\mathfrak{i}$ einen wohl definierten Sinn als Kantenrichtungen hatten, sondern auch die Länge der Vektoren direkt die Identitätsperiode auf dieser Richtung maß, hat die Normale auf eine Wachstumsfläche zunächst nur der Richtung nach eine unmittelbar anschauliche Bedeutung. Durch geeignete Definition der Normalvektoren $\mathfrak{n}$ läßt sich aber erreichen, daß auch die Länge der Vektoren eine physikalische Bedeutung besitzt. Durch die Definition eines Vektors $\mathfrak{n}$ als Flächennormale auf der Ebene $(h\,k\,l)$ ist gleichzeitig erreicht, daß $\mathfrak{n}$ auf den zwei Vektoren $\mathfrak{i}$, die in der Netzebene $(h\,k\,l)$ ein primitives Parallelogramm bilden, senkrecht steht. Definiert man nun $\mathfrak{n}$ als das Vektorenprodukt [58] dieser beiden Vektoren $\mathfrak{i}_1$ und $\mathfrak{i}_2$

$$\mathfrak{n} = [\mathfrak{i}_1, \mathfrak{i}_2] = |\,\mathfrak{i}_1\,| \cdot |\,\mathfrak{i}_2\,| \sin(\mathfrak{i}_1, \mathfrak{i}_2)\;, \tag{8}$$

so erhält man einen Vektor, der gemäß der Definition des Vektorproduktes auf der Ebene der Vektoren $\mathfrak{i}_1$ und $\mathfrak{i}_2$ senkrecht steht und eine Länge besitzt, welche der Zahl nach gleich ist der Fläche des von $\mathfrak{i}_1$ und $\mathfrak{i}_2$ eingeschlossenen Parallelogramms, also des primitiven Parallelogramms in der Ebene $(h\,k\,l)$. Durch diese Festsetzung sind die Vektoren $\mathfrak{n}$ erst vollkommen bestimmt (normiert) und mit den Vektoren $\mathfrak{i}$ in eine analytische Beziehung gebracht: Die Richtung von $\mathfrak{n}_{hkl}$ ist parallel der Normalen der Ebene $(h\,k\,l)$, die Größe proportional der Maschengröße des Netzes in der Ebene $(h\,k\,l)$; die Länge des Vektors $\mathfrak{n}$ ist also der Belegungsdichte der Netzebene $(h\,k\,l)$ umgekehrt proportional.

Um wiederum den absoluten Betrag von $\mathfrak{n}$ aus den das Gitter festlegenden Größen $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ berechnen zu können, haben wir Gleichung (8) auszurechnen. Drücken wir zunächst $\mathfrak{i}_1$ und $\mathfrak{i}_2$ nach Gleichung (3) durch die Grundvektoren und durch die Indizes der beiden Richtungen $[u_1\,v_1\,w_1]$ und $[u_2\,v_2\,w_2]$ aus und multiplizieren sie miteinander, so erhalten wir

$$\mathfrak{n} = [\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}]\,(v_1 w_2 - v_2 w_1) + [\mathfrak{c}\,\mathfrak{a}]\,(w_1 u_2 - w_2 u_1) + [\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\,(u_1 v_2 - u_2 v_1)\;. \tag{9}$$

Ersetzt man hierin noch die vorkommenden Vektorprodukte, welche zur Abkürzung mit

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= [\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}] = \mathfrak{b}_1 \\ \mathfrak{B} &= [\mathfrak{c}\,\mathfrak{a}] = \mathfrak{b}_2 \\ \mathfrak{C} &= [\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] = \mathfrak{b}_3 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

bezeichnet werden mögen nach den Regeln der Vektormultiplikation durch die Größen $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} |\,\mathfrak{n}\,|^2_{hkl} = {} & b^2 c^2 \sin^2\alpha \cdot h^2 + c^2 a^2 \sin^2\beta \cdot k^2 + a^2 b^2 \sin^2\gamma\, l^2 \\ & + 2\,a^2 bc\,(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)\cdot k\,l + 2\,b^2 ac\,(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)\,l\,h \\ & + 2\,c^2 ab\,(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)\,h\,k\;. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Diese Gleichung stimmt mit dem auf S. 263 für I^2_{hkl} gegebenen Ausdruck überein.

$$I^2_{hkl} = |\mathfrak{n}_{hkl}|^2 ,$$

nach Formel IV der Tabelle 55 ist aber I_{hkl} umgekehrt proportional dem Abstand δ zweier aufeinanderfolgender Gitterebenen; es ist diejenige Größe, welche bei der geometrischen Ableitung des BRAGGschen Reflexionsgesetzes mit d bezeichnet worden ist. Belegungsdichte und Netzebenenabstand stehen zueinander im reziproken Verhältnis.

Für das Vektorensystem $\mathfrak{i}$ gilt die Gleichung (3), die es ermöglicht, aus drei ein für allemal gegebenen Grundvektoren alle in dem Gitter überhaupt möglichen Identitätsperioden abzuleiten. Es entsteht nun die Frage: Ist eine ähnliche Darstellung auch für die $\mathfrak{n}$-Vektoren durchführbar und wenn, welche Grundvektoren muß man wählen, um das „Normalenbündel" auf eine der Gleichung (3) analoge Form zu bringen?

Eine dieser Gleichung analoge Darstellungsweise der $\mathfrak{n}$-Vektoren ist in der Tat möglich, wenn wir als Grundvektoren die nach Gleichung (10) definierten Größen $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$ und $\mathfrak{b}_3$ einführen und einen Vektor $\mathfrak{n}_{hkl}$ mit Hilfe der Gleichung

$$\mathfrak{n}_{hkl} = \mathfrak{b}_1 h + \mathfrak{b}_2 k + \mathfrak{b}_3 l \tag{12}$$

darstellen, eine Darstellung, welche durchaus der Gleichung (3) analog ist. Um zu beweisen, daß in der Gleichung (12) die beiden Seiten einander wirklich gleich sind, daß man also die Vektoren $\mathfrak{n}_{hkl}$ gerade mit Hilfe der Grundvektoren $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$ und $\mathfrak{b}_3$ ausdrücken kann, rechnen wir zunächst die linke Seite dieser Gleichung aus: Es ist

$$\begin{aligned}\mathfrak{n} = [\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_2] &= [u\,\mathfrak{a} + v\,\mathfrak{b} + w\,\mathfrak{c},\ u_1\,\mathfrak{a} + v_1\,\mathfrak{b} + w_1\,\mathfrak{c}] \\ &= u\,u_1\,[\mathfrak{a}\,\mathfrak{a}] + u_1\,v\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{a}] + u_1\,w\,[\mathfrak{c}\,\mathfrak{a}] + v\,w_1\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}] + \\ &\quad + v\,v_1\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{b}] + u\,v_1\,[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] + u\,w_1\,[\mathfrak{a}\,\mathfrak{c}] + w\,v_1\,[\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}] + w\,w_1\,[\mathfrak{c}\,\mathfrak{c}] \ .\end{aligned}$$

Nun sind aber $[\mathfrak{a}\,\mathfrak{a}]$, $[\mathfrak{b}\,\mathfrak{b}]$ und $[\mathfrak{c}\,\mathfrak{c}]$ definitionsgemäß Null; da die Vektoren $\mathfrak{a}\,\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}\,\mathfrak{b}$ usw. miteinander den Winkel 0° einschließen, so daß man für die linke Seite erhält:

$$\mathfrak{n} = (u\,v_1 - v\,u_1)\,[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] + u_1\,w - w_1\,u)\,[\mathfrak{c}\,\mathfrak{a}] + (v\,w_1 - w\,v_1)\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}] \ .$$

Setzt man hier statt der Klammerausdrücke, die ja stets ganze Zahlen sind, zur Abkürzung $h^*\,k^*\,l^*$, so ergibt sich

$$\mathfrak{n} = h^*\,[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}] + k^*\,[\mathfrak{c}\,\mathfrak{a}] + l^*\,[\mathfrak{a}\,\mathfrak{c}] \ . \tag{13}$$

Nun ist aber nach (10)

$$\begin{aligned}[\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}] &= \mathfrak{b}_1 \\ [\mathfrak{c}\,\mathfrak{a}] &= \mathfrak{b}_2 \\ [\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] &= \mathfrak{b}_3 \ ,\end{aligned}$$

so daß

$$\mathfrak{n} = h^*\,\mathfrak{b}_1 + k^*\,\mathfrak{b}_2 + l^*\,\mathfrak{b}_3 \ . \tag{14}$$

Man hat also nur die Größen $h^*\,k^*\,l^*$ gleich $h\,k\,l$ zu setzen und die beiden Darstellungen (12) und (14) gehen ineinander über.

Hierdurch ist gezeigt, daß die Gleichung (12) tatsächlich eine mögliche Darstellungsweise für die Gesamtheit der $\mathfrak{n}$-Vektoren bietet. Denken wir uns am Endpunkt jedes der Vektoren $\mathfrak{n}$ einen Gitterpunkt, so ist durch (12) ein neues Raumgitter definiert, welches wir das zu dem ursprünglichen *reziproke Gitter* nennen. Seine Bedeutung liegt darin, *daß die Fahrstrahlen $\mathfrak{n}$ im reziproken Gitter der Richtung nach parallel den Ebenennormalen des ursprünglichen Punktgitters gehen, der Größe nach umgekehrt proportional den Netzebenenabständen sind.* Der Name reziprokes Gitter findet seine Rechtfertigung durch die folgende Überlegung.

Bilden wir das skalare Produkt von $\mathfrak{c}$ mit $\mathfrak{b}_3$, so erhalten wir

$$(\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}_3) = \mathfrak{c}\,[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]\ .$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stellt aber das Volumen V des Elementarparallelepipedes dar, denn $[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]$ ist seinem Absolutwert nach gleich der Grundfläche dieses Parallelepipedes und durch die skalare Multiplikation mit $\mathfrak{c}$ (Projektion von $\mathfrak{c}$ auf $[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]$) kommt die Höhe des Elementarparallelepipedes hinein. Es ist also

$$(\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}_1) = V\,,$$
$$(\mathfrak{b}\,\mathfrak{b}_2) = V\,,$$
$$(\mathfrak{c}\,\mathfrak{b}_3) = V\,.$$

i. die Grundvektoren $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3$ des reziproken Gitters sind umgekehrt propor- nal den Grundvektoren $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$ des Punktgitters; das Produkt je zweier zusammengehöriger Vektoren ist das Volumen des Elementarkörpers.

Eine vollständige Übersicht über alle in einem gegebenen Gitter vorkommenden Netzabstände

$$d_{hkl} = \frac{V}{I_{hkl}}$$

erhält man am besten, indem man im reziproken Gitter die Fahrstrahlen $\mathfrak{n}_{hkl}$ aufsucht; denn es gilt

$$d_{hkl} = \frac{V}{\mathfrak{n}_{hkl}}\,. \tag{15}$$

Die Abstände, in welchen eine bestimmte Gerade im reziproken Gitter auf Punkte trifft, sind reziprok den Abständen, in welchen dieselbe Gerade im gewöhnlichen Gitter auf (senkrechte) Netzebenen, trifft.

Um die Netzebenenabstände d_{hkl} der Gleichung (15) durch die Grundgrößen des Gitters auszudrücken, haben wir für $\mathfrak{n}_{hkl}$ den Ausdruck (11) einzusetzen. Da dieser für das Quadrat des Betrages gegeben ist, ist es praktischer, auch die Gleichung (15) zu quadrieren und nicht die d_{hkl}, sondern ihre Quadrate hinzuschreiben. Man erhält hierbei eine quadratische Gleichung, aus welcher man bei Kenntnis der Grundgrößen $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ alle in dem vorliegenden Gitter vorkommenden Netzebenenabstände durch Einsetzen beliebiger ganzer Zahlen für h, k und l berechnen kann. Nach der BRAGGschen Beziehung ist aber d_{hkl} mit der Wellenlänge des eingestrahlten monochromatischen Lichtes und dem Ablenkungswinkel $2\,\vartheta_{hkl}$ verknüpft

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta_{hkl}}\ .$$

Quadriert man diese Gleichung und setzt sie in (15) ein, so erhält man

$$\sin^2 \vartheta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{\mathfrak{n}_{hkl}^2}{V^2}\ . \tag{16}$$

Aus ihr kann man den Glanzwinkel einer beliebigen Netzebene direkt aus den Gittergrößen, der Wellenlänge λ und den Indizes der betreffenden Ebene berechnen; man nennt (16) die quadratische Form des Gitters; sie wird bei der Indizierung von Röntgenogrammen sehr viel verwendet.

Setzt man hier für $|\mathfrak{n}_{hkl}|^2$ den Ausdruck (11) ein, so erhält man für die sieben Kristallsysteme die quadratischen Formen:

Triklin . . .
$$\begin{cases} \sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\,(q_{11}\,h^2 + q_{22}\,k^2 + q_{33}\,l^2 + q_{12}\,h\,k + q_{13}\,h\,l + q_{23}\,k\,l), \\ q_{11} = \frac{1}{V^2}\cdot b^2\,c^2\sin^2\alpha\,; \quad q_{12} = \frac{2}{V^2}\,a\,b\,c^2\,(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)\,, \\ q_{22} = \frac{1}{V^2}\,c^2\,a^2\sin^2\beta\,; \quad q_{23} = \frac{2}{V^2}\,a^2\,b\,c\,(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)\,, \\ q_{33} = \frac{1}{V^2}\,a^2\,b^2\sin^2\gamma\,; \quad q_{31} = \frac{2}{V^2}\,a\,b^2\,c\,(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)\,. \end{cases}$$

$$V^2 = a^2\,b^2\,c^2\,(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)\;.$$

Monoklin . . . $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\,\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{h\,l}{a\,c}\cos\beta\right) + \frac{\lambda^2}{4}\cdot\frac{k^2}{b^2}$

Rhombisch . . $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)$.

Rhomboedrisch $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[\frac{\sin^2\alpha\,(h^2+k^2+l^2)}{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha} - \frac{4\sin^2\frac{\alpha}{2}\cos\alpha\,(hk+kl+hl)}{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}\right]$.

α = Polkantenwinkel des Rhomboeders,

$a = 2r\sin\frac{\alpha}{2}$, $\quad r$ = Rhomboederkante.

Tetragonal . . $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)$.

Hexagonal (gewöhnlich) . . $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{3\,a^2}\,(h^2 + k^2 + h\,k) + \frac{\lambda^2}{4\,c^2}\,l^2$.

Orthohexagonal $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{3\,a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)$.

Kubisch . . . $\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4\,a^2}\,(h^2 + k^2 + l^2)$.

Der Winkel zwischen zwei Flächen $(h_1\,k_1\,l_1)$ und $(h_2\,k_2\,l_2)$ ergibt sich aus den reziproken Vektoren in Analogie zu (4)

$$\cos(\mathfrak{n}_1, \mathfrak{n}_2) = \frac{(\mathfrak{n}_1\,\mathfrak{n}_2)}{|\mathfrak{n}_1|\cdot|\mathfrak{n}_2|}, \tag{17}$$

wobei für das skalare Produkt im Zähler wiederum ein Ausdruck einzusetzen ist, welcher analog zu (5) lautet

$$\begin{aligned} (\mathfrak{n}_1\,\mathfrak{n}_2) = {} & b^2\,c^2\sin\alpha\,h_1\,h_2 + c^2\,a^2\sin\beta\,k_1\,k_2 + a^2\,b^2\sin\gamma\,l_1\,l_2 \\ & + a^2\,b\,c\,(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)\,(k_1\,l_2 + k_2\,l_1) \\ & + b^2\,c\,a\,(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)\,(l_1\,h_2 + h_1\,l_2) \\ & + c^2\,a\,b\,(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)\,(h_1\,k_2 + h_2\,k_1)\;. \end{aligned} \tag{18}$$

In ähnlicher Weise lassen sich mit Hilfe des reziproken Gitters alle auf Netzebenen bezüglichen Formeln ableiten.

Es besteht also in der Möglichkeit, die vektorielle Berechnung eines Kristallgitters durchzuführen, ein vollständiger Dualismus durch das Vorhandensein zweier Vektorensysteme, welche zur Beschreibung prinzipiell gleich tauglich sind. Man wird in jedem speziellen Falle dasjenige aussuchen, welches dem zu beschreibenden physikalischen Vorgang besser angepaßt ist. Die

große Bedeutung des reziproken Gitters liegt in seiner Verwendbarkeit zur Berechnung der am Kristall auftretenden Röntgeninterferenzen, wie im nächsten Kapitel über Interferenz noch ausführlicher dargestellt werden wird [59].

c) Die Dreieckprojektion und die gnomonische Projektion.

Das Gleichungssystem

$$\mathfrak{i}_{uvw} = u\,\mathfrak{a} + v\,\mathfrak{b} + w\,\mathfrak{c}$$

besagt, daß sich jede Identitätsperiode bzw. nach (15) auch jeder Netzebenenabstand nach Größe und Richtung zusammensetzen läßt durch ganzzahlige Vielfache gewisser für das Gitter charakteristischer Grundvektoren. Es erinnert hierin z. B. an die Darstellungsmöglichkeit der sichtbaren Farben, die man sich bekanntlich ebenfalls aus drei Grundfarben zusammengesetzt denken kann oder an die Darstellung einer Legierung dreier Komponenten, deren Zusammensetzung man in Prozenten ebenfalls in der Form

$$100\% \text{ Legierung} = 50\% \text{ Blei} + 30\% \text{ Zinn} + 20\% \text{ Antimon}$$

anzugeben pflegt. Es läßt sich daher die in den beiden erwähnten Fällen übliche Dreiecksdarstellung [60] auch auf die Darstellung von kristallographischen Richtungen und Flächen übertragen, mit dem Unterschied, daß das Farbendreieck oder das Konzentrationsdreieck kontinuierlich mit realisierbaren Zustandspunkten erfüllt ist, während das kristallographische Reproduktionsdreieck eine unendliche Zahl diskreter Richtungen oder Ebenen enthält. Die Möglichkeit einer solchen Darstellung ergibt sich daraus, daß die Punkte im Innern eines Dreiecks eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit bilden und daß die Summe der von irgendeinem Punkte P im Innern eines gleichseitigen Dreiecks auf die Seiten gefällten Höhen konstant ist. Setzt man diese Summe gleich 100%, so hat man die Möglichkeit, durch die auf die Dreieckseite BC gefällte Höhe H_1 den Gewichtsanteil einer Komponente A (Fig. 226) durch die auf AC gefällte Höhe H_2 den Gewichtsanteil der Komponente B usw. darzustellen.

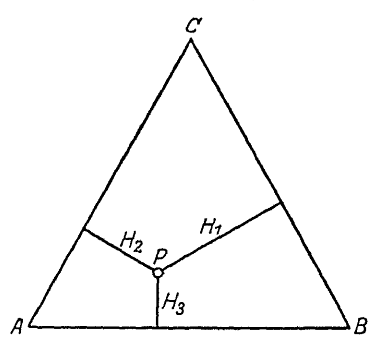


Fig. 226.
Die Summe $H_1 + H_2 + H_3$ ist unabhängig von der Lage des Punktes P.

Ähnlich kann man auch bei der kristallographischen Dreiecksprojektion vorgehen. Die Ebene (1 1 1) wird z. B. in diesem Sinne geschrieben als

$$(1\,1\,1) = 33\%\,\mathfrak{a} + 33\%\,\mathfrak{b} + 33\%\,\mathfrak{c}$$

und durch den Schwerpunkt des Dreiecks charakterisiert, wenn man (1 0 0), (0 1 0) und (0 0 1) als Eckpunkte wählt; die Lage des die Ebene darstellenden Punktes kommt also durch verschiedene (diskrete) Beiträge der drei Grundperioden zustande. Auf der Seite AB liegen alle Flächen mit $(h\,k\,o)$, auf der Seite BC mit $(o\,k\,l)$, auf AC mit $(h\,o\,l)$, da ihre Anteile an der entsprechenden Grundperiode und daher auch ihre Abstände von der entsprechenden Dreieckseite Null sind.

Die Dreiecksseiten sind also einfach die Zonen der gegenüberliegenden Endpunkte, wenn die Indizierung der letzteren als die Indizierung dieser Richtung (Zonenachse) aufgefaßt wird. Die Verbindungslinie zweier beliebiger Flächenpunkte ist bei dieser Darstellung stets (als Richtung indiziert) die Zone der beiden Flächen. Die Zonen werden also hier auf gerade Linien abgebildet, während sie bei der stereographischen Projektion auf Kreisbögen gelegen waren.

Die Fig. 227 zeigt die Dreiecksdarstellung einiger wichtiger Ebenen im ersten Oktanten; im Gegensatz zur stereographischen Projektion kommt die Symmetrie des Kristalls hier nicht zur Geltung.

Um sie zum Ausdruck zu bringen, müßte man die Dreieckdarstellung noch in die dritte Dimension ausgestalten und die Punkte sich in einer gewissen Höhe über der Ebene des Dreiecks liegend denken, um den verschiedenen Maßstäben in den Achsenrichtungen Rechnung zu tragen. Aber auch in diesem Falle würde die Symmetrie des Kristalls keineswegs in der direkten und übersichtlichen Form erscheinen, wie bei der stereographischen Projektion; der Vorteil der Dreiecksdarstellung liegt vielmehr in der sehr übersichtlichen Art, in welcher die Zonenzusammenhänge hervortreten. Die in der Fig. 227 über die Dreieckränder hinaus gezeichneten Geraden geben (als Richtungen indiziert) die Zonenachsen aller derjenigen Ebenen an, welche auf ihnen liegen.

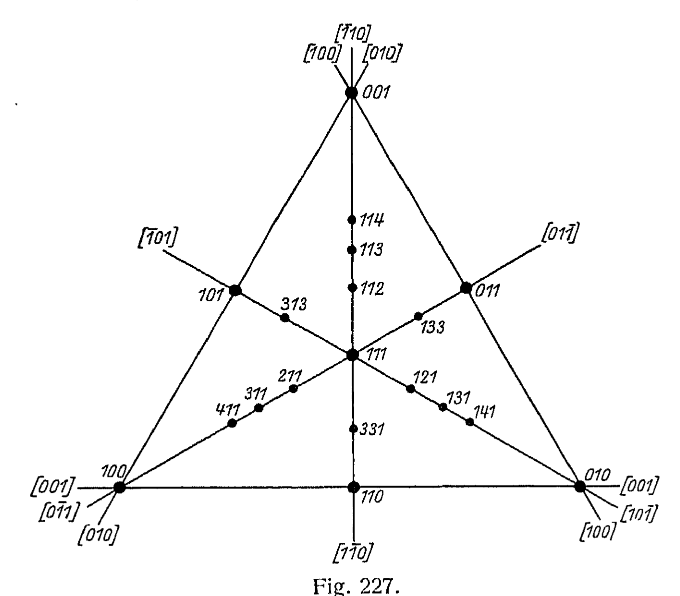


Fig. 227.
Dreiecksdarstellung einiger wichtiger Ebenen im ersten Oktanten.

Eine weitere geometrische Darstellungsweise ergibt sich dadurch, daß man die Flächennormalen der Wachstumsflächen (oder allgemein der Netzebenen) nicht mit einer um den Kristall herumgelegten Kugelfläche, sondern mit einer an und für sich beliebigen Ebene zum Schnitt bringt und die Schnittpunkte als Repräsentationspunkte für die betreffenden Flächen benutzt — gnomonische Projektion. Je nach der Lage der Ebene hat die Projektion verschiedenes Aussehen. Man verwendet als Projektionsebene meist (1 1 1) oder eine der drei Koordinatenebenen (1 0 0), (0 1 0) und (0 0 1).

Wählt man (1 1 1) als Projektionsebene, so steht das Dreieck, welches die Vektoren $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$ und $\mathfrak{b}_3$ durch ihre Endpunkte bilden, auf der Richtung [1 1 1] senkrecht. (1 1 0) ist durch den Vektor

$$n_{110} = 1\,\mathfrak{b}_1 + 1\,\mathfrak{b}_2 + 0\,\mathfrak{b}_3 = \mathfrak{b}_1 + \mathfrak{b}_2$$

dargestellt. Der Projektionspunkt fällt in die Mitte der Seite $A\,B$, ebenso fällt der Projektionspunkt von (1 0 1) in die Mitte der Seite $A\,C$, der von (0 1 1) in die Mitte der Seite $B\,C$. Alle Ebenen, welche einer Zone angehören, besitzen Normalen, die in einer Ebene liegen: Im Falle der stereographischen Projektion

schnitt diese Ebene die Kugel stets in einem Größenkreis; jetzt liegen die Pole tautozonaler Ebenen auf der Geraden, die durch den Schnittpunkt der Projektionsebenen [in unserem Falle (1 1 1)] mit der Ebene, in welcher die Normalen der Zonen liegen, zustande kommt. Die Repräsentationspunkte tautozonaler Ebenen liegen also auf geraden Linien, wie dies auch bei der Dreiecksprojektion der Fall war. Die Fläche (1 1 1) projiziert sich in den Mittelpunkt des Dreiecks, das jetzt kein gleichseitiges mehr zu sein braucht und nur im kubischen Falle in ein solches übergeht. In diesem letzteren Falle erhält die gnomonische Projektion auf (1 1 1) genau dasselbe Bild, wie die Fig. 227, welche als die gnomonische Projektion eines kubischen Kristalles aufgefaßt werden kann, in dem nur die Ebenen mit lauter positiven Indizes eingezeichnet sind. Ergänzt man das Schema auch noch durch andere Flächen, so erhält man die Fig. 228. Flächen mit einem oder mehr negativen Indizes projizieren sich außerhalb des Dreiecks. Die Zone [1 1 1] fällt ins Unendliche, da die Ebenennormalen parallel der Projektionsebene liegen und daher mit ihr nicht zum Schnitt kommen können.

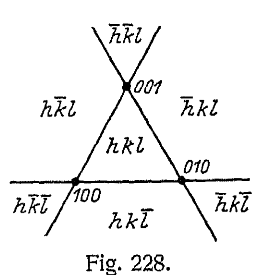


Fig. 228.
Gnomonische Projektion eines kubischen Kristalles auf (111).

Für den unteren Teil des Kristalls müßte eine ähnliche Figur mit dem Dreieck $(\bar{1}\,0\,0)$, $(0\,\bar{1}\,0)$ und $(0\,0\,\bar{1})$ konstruiert werden. So wie im kubischen Falle ist auch beim Vorliegen rhombischer Symmetrie das Bezugsdreieck gleichseitig, im allgemeinen ist es jedoch schiefwinklig; seine Gestalt hängt vom Achsenverhältnis ab.

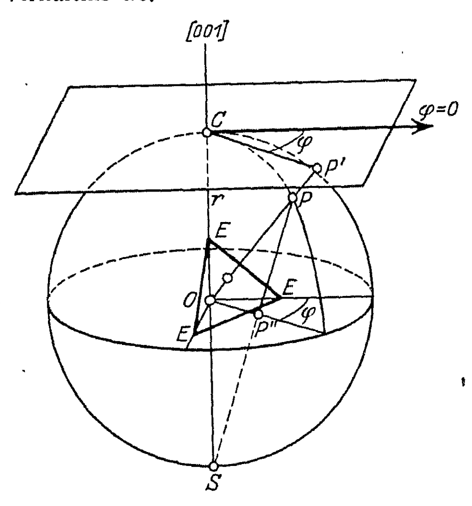


Fig. 229.
Zusammenhang zwischen Kugelprojektion P, stereographischer Projektion P'' und gnomonischer Projektion P' der Ebene EEE.

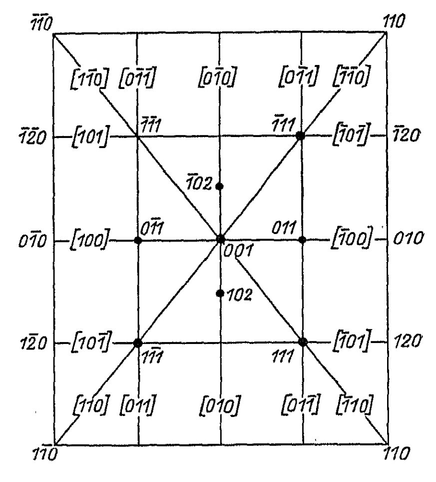


Fig. 230.
Gnomonische Projektion von Baryt ($BaSO_4$) auf (001) nach P. NIGGLI.

In solchen Fällen wählt man dann häufig eine der Koordinatenebenen — meist (0 0 1) — als Projektionsebene. In Fig. 229 ist der Zusammenhang zwischen Kugelprojektion, stereographischer Projektion und gnomonischer Projektion dargestellt; die Ebene EEE hat als Pol der Kugelprojektion den Punkt P, welcher bei der stereographischen Projektion in die Äquatorebene an die Stelle P'' gelangt. Bei der gnomonischen Projektion auf die Ebene (0 0 1) — Tangentialebene im Nordpol — kommt der Punkt P nach P'. Die Projektionsebene liegt also hier um den Betrag r über der Äquatorebene (Projektionsebene der stereo-

graphischen Projektion) und ist parallel zu ihr. Zentralpunkt der gonomonischen Projektion ist der Kugelmittelpunkt, während es bei der stereographischen Projektion der Südpol ist. Die Fig. 230 zeigt die gnomonische Projektion eines rhombischen Kristalles (Baryt) auf (001).

Bei der allgemeinen Kristallbeschreibung verdient wohl von den verschiedenen Projektionsverfahren die stereographische Projektion infolge ihrer großen Einfachheit und Übersichtlichkeit den Vorzug. Die gnomonische Projektion wird nach F. Rinne bei der Bezifferung von LAUE-Diagrammen mit großem Vorteil verwendet und leistet hierbei deshalb besonders nützliche Dienste, weil das ihr zugrunde liegende Projektionsverfahren viel Ähnlichkeit mit dem Strahlengang bei der experimentellen Anordnung bei LAUE-Aufnahmen besitzt; es wird in der speziellen Besprechung dieses Verfahrens noch besonders darauf hingewiesen, wie die Indizierung von LAUE-Diagrammen mit Hilfe der gnomonischen Projektion erfolgt [60].

---

2. Einige wichtige Tatsachen der Wellenoptik.

A. Die Interferenz von Wellen.

Wenn mehrere Wellenzüge sich in demselben Medium ausbreiten, so überlagern sich die einzelnen Erregungen, die einem bestimmten Punkt des Mediums durch die verschiedenen Wellen erteilt werden, einfach additiv. In der Fig. 231 sind z. B. zwei sinusförmige Wellen 1 und 2 derselben Frequenz dargestellt, welche sich beide in demselben Medium fortpflanzen mögen; ein bestimmter Punkt P, der im ungestörten Zustand auf der x-Achse liegt, wird durch den Einfluß der Welle 1 in einem bestimmten Moment an die Stelle P' gebracht. Da er aber in demselben Moment von der Welle 2 um den Betrag PP'' nach unten gezogen wird, gelangt er unter dem gleichzeitigen Einfluß beider Wellen an die Stelle M, wobei

$$PM = PP' + PP''$$

ist. Man kann dieses Ergebnis auch so ausdrücken: Jede Welle breitet sich so aus, als ob die andere gar nicht vorhanden wäre. Die Überlagerung von Wellen (gleicher Frequenz und gleicher Schwingungsrichtung) nennt man I n t e r f e r e n z.

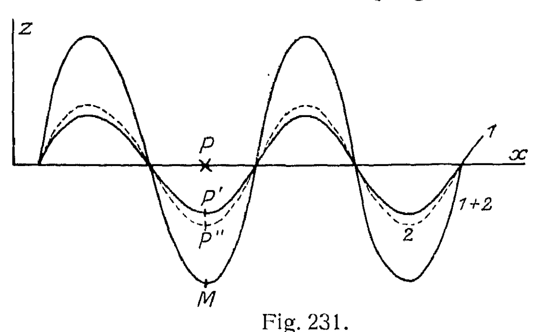


Fig. 231.
Überlagerung der beiden Wellen 1 und 2.

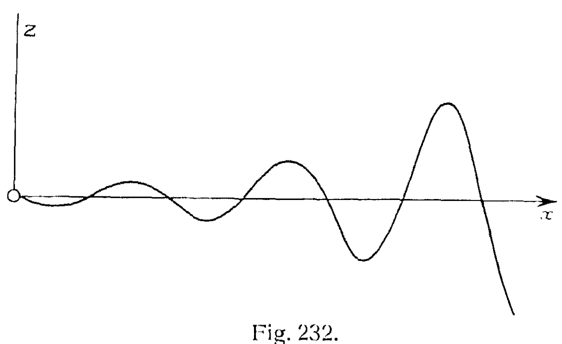


Fig. 232.
Gedämpfte sinusförmige Welle.

In dem vorliegenden Kapitel sollen die wichtigsten Gesetze, die für die Interferenz von Lichtwellen gelten, kurz dargestellt werden; sie sind alle unmittelbar anschaulich zu machen, wenn man eine klare Vorstellung von dem Wesen der Wellenbewegung selbst besitzt, und es sollen daher zunächst einige Worte hierüber gesagt und einige Abbildungen dazu beigefügt werden.

Wenn man eine ruhige Wasseroberfläche an einer bestimmten Stelle durch das Hineinwerfen eines Steines stört, so wird diese Stelle der Ausgangspunkt einer R i n g w e l l e, die sich kreisförmig vom Erregungspunkt nach allen Richtungen hin fortpflanzt. Die früher ebene Oberfläche des Wassers zeigt, wenn man sie sich nach Ablauf einer gewissen Zeit plötzlich erstarrt denkt, die in Fig. 232 dargestellte Oberflächenform, die einer gedämpften Sinuslinie entspricht; eine einmalige Störung ist also der Ausgangspunkt eines gedämpften Wellenzuges. Erfolgt die Störung nicht einmal, sondern oftmals hintereinander, also periodisch (z. B.

durch eine schwingende Stimmgabel), so ist die forteilende Welle ungedämpft und wird durch die in Fig. 233 dargestellte Sinuslinie wiedergegeben; die Fig. 234 zeigt die Photographie einer derartig gestörten Wasseroberfläche. Man nennt den in Zentimetern gemessenen Abstand zweier benachbarter positiver Wellenberge die Wellenlänge λ und die Ordinate im Maximum die Amplitude A der Welle. Zur weiteren Festlegung des Schwingungszustandes ist auch noch eine Angabe darüber erforderlich, in welcher Richtung (auf ein bestimmtes Koordinatensystem bezogen) die Elongation der Teilchen aus ihrer Ruhelage erfolgt. Nehmen wir die ebene Wasseroberfläche im vorliegenden Fall als $x\,y$-Ebene an, so erfolgt in Fig. 233 die Verschiebung der Teilchen stets in der z-Richtung, also transversal zur Fortpflanzungsrichtung; eine Welle, bei welcher diese Verschiebung der Richtung nach vom Orte unabhängig ist, nennt man linear polarisiert. Die Fig. 234 gibt die Oberflächenform der gestörten Wasseroberfläche nur in einem bestimmten Zeitpunkt nach dem Beginn der Erregung wieder. Beobachtet man die Wellenbewegung selbst während eines gewissen Zeitraumes, so scheinen sich die Wellenberge entlang der x-Richtung parallel zu sich selbst fortzuschieben. Dieser Eindruck kommt dadurch zustande, daß in einem bestimmten Augenblick der Erregungszustand (die Phase) der Welle an der Stelle x gerade der maximale (A) ist; im nächsten Moment ist dieser Zustand bereits an die Stelle x' vorgedrungen, während an der Stelle x jetzt eine geringere Elongation aus der Ruhelage statthat. An einer bestimmten festgehaltenen Stelle

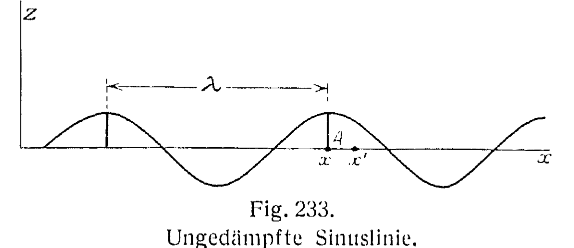


Fig. 233.
Ungedämpfte Sinuslinie.

des Raumes (z. B. an der Stelle x), ändert sich die Phase der Schwingung periodisch, während eine bestimmte festgehaltene Phase (z. B. das positive Maximum), sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit — der sogenannten Phasengeschwindigkeit — fortpflanzt.

In ähnlicher Weise wird auch ein durch periodische Anregung gestörtes Elektron Ausgangspunkt einer nach allen Seiten forteilenden Welle, welche infolge der Dreidimensionalität des elektromagnetischen Feldes eine Kugelwelle ist. Sie läßt sich ebenfalls durch die Angaben ihrer Wellenlänge, ihrer Amplitude und ihres Polarisationszustandes in einem bestimmten Punkte beschreiben.

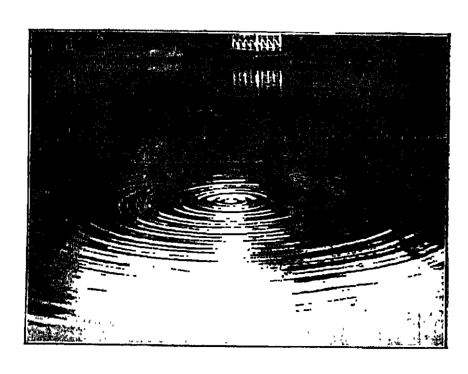


Fig. 234.
Ungedämpfte Ringwelle auf einer Wasseroberfläche.

Die Kugelwelle ist diejenige einfachste Wellenform, welche ein hinreichend kleines periodisch bewegtes Teilchen hervorbringen kann; die von einem aus vielen Atomen bestehenden beleuchteten Körper ausgehende gesamte Lichterregung wird man sich daher stets auflösen können in die von den einzelnen streuenden Atomen ausgehenden elementaren Kugelwellen, die sich nach dem Interferenzprinzip zusammensetzen. An jeder Stelle des Raumes überlagern sich einfach additiv die von den einzelnen Atomen des Körpers an dieser Stelle zur Wirkung gelangenden Elementarerregungen. In welche Richtung dann die Gesamterregung den betrachteten Punkt gerade zu bewegen trachtet, hängt ganz davon ab, ob die positiven oder negativen Hälften der sinusförmigen Erregung an der gewählten Stelle

überwiegen, also im wesentlichen von der Entfernung des Atomes, dessen Elementarwirkung gerade berücksichtigt werden soll von der betrachteten Stelle des Raumes und davon, wie viele ganze Wellenlängen auf diese Entfernung entfallen.

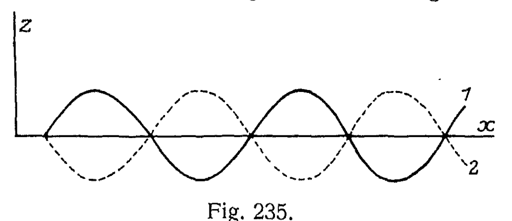


Fig. 235.
Die Wellen 1 und 2 heben sich in ihren Wirkungen gerade auf.

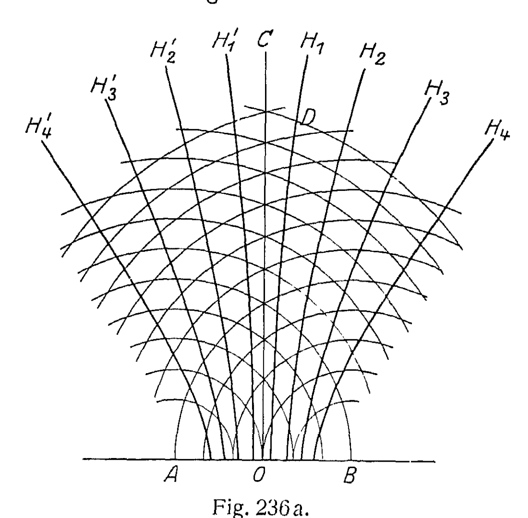


Fig. 236a.
Durchkreuzung zweier Systeme von Ringwellen. Schematisch.

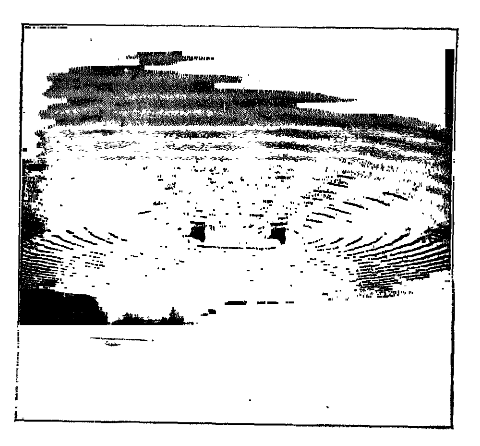


Fig. 236b.
Photographiert. (Nach E. GRIMSEHL).

Wenn an einem bestimmten Punkte nur zwei Einzelerregungen angreifen, so ist das resultierende Ergebnis, also der Bewegungszustand des Punktes und mit ihm die Amplitude, davon abhängig, ob gerade beide Erregungen mit der positiven maximalen Ordinate zur Geltung kommen oder mit der negativen (wie in Fig. 235), oder die eine Welle mit der positiven und die andere mit der negativen usw.; der Bewegungszustand des erregten Punktes hängt also von der Phasendifferenz der beiden interferierenden Wellen ab. Wirken beide im positiven oder im negativen Sinne, so verstärken sie sich, wirkt die eine im positiven, die andere im negativen Sinne, so schwächen sie sich und heben sich sogar ganz auf, wenn die Größe und Richtung der Amplituden der beiden Elementarwellen entgegengesetzt gleich sind und die Phasendifferenz $\frac{\pi}{2}$ beträgt (Fig. 235). Wenn man das von einem beleuchtenden Körper ausgehende gestreute Licht an irgendeiner Stelle auf seine Intensität untersucht, so wird der Befund verschieden ausfallen, je nachdem sich die von den einzelnen Atomen ausgehenden elementaren Kugelwellen an der betrachteten Stelle überlagern. Nur das Ergebnis dieser Superposition, nicht die einzelnen Kugelwellen selbst, kann man wirklich beobachten; denn die von einem einzigen Atom ausgehende Erregung ist so klein, daß sie sich jeder physikalischen Messung völlig entzieht. Die Gleichung (4) auf Seite 105 besagt ja, daß die von einem einzelnen Elektron aus einem Röntgenstrahl von 1 qcm Querschnitt seitlich zerstreute Energie nur den 10^{-25} Teil der primären Intensität darstellt, eine Größe, deren Messung mit den heutigen experimentellen Mitteln nicht gelingen kann.

Besonders intensiv wird die Erregung — also die Intensität der zerstreuten Strahlung — dann werden, wenn sich alle elementaren Kugelwellen in einem bestimmten Punkte oder in einer bestimmten Richtung gerade verstärken, wenn sie also alle mit gleicher Phase eintreffen. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Wenn man zwei Steine in einer gewissen Entfernung gleichzeitig in ein Wasser mit ruhiger Oberfläche hineinwirft, so breitet sich um jeden einzelnen ein System von Ringwellen aus und die beiden Systeme beginnen sich nach einiger Zeit zu durchkreuzen.

Welches ist das Ergebnis dieser Durchkreuzung (Interferenz)? Zunächst ist klar, daß in allen Punkten, die auf der Mittellinie OC von AB liegend, von A und B gleiche Entfernung haben, die Wellen mit gleicher Phase eintreffen und sich daher unterstützen (Fig. 236a). An allen diesen Stellen werden die Wasserteilchen in gewissen Momenten besonders hoch emporgehoben oder besonders tief hinabgedrückt werden. Gehen wir etwas zur Seite, so läßt sich leicht ein Punkt D finden, dessen Entfernungen von A und B um eine halbe Wellenlänge differieren; in ihm treffen gleichzeitig Wellen ein, die eine Phasendifferenz von $\lambda/2$ haben und sich daher bei gleicher Amplitude der Wellen gerade vernichten, sonst mehr oder weniger stark schwächen. An allen Punkten, an denen diese Bedingung erfüllt ist — sie liegen auf den in der Fig. 236a gezeichneten Hyperbeln H_1, H_1' . . . —, befindet sich die Oberfläche in Ruhe. Geht man noch weiter, so kommt man wieder zu einer Hyperbel, auf welcher die Phasendifferenz λ beträgt, wo also wiederum Unterstützung der beiden Elementarwellen stattfindet usw. Die Wasseroberfläche wird also durch Hyperbeln mit den Brennpunkten A und B in Streifen geteilt, in deren Mitte die Stellen stärkster positiver bzw. negativer Elongation sich befinden.

Betrachtet man den tatsächlichen Bewegungszustand (Fig. 236b), so sieht man von den beiden Elementarerregungen fast nichts, sondern bloß das Ergebnis der Überlagerung, welches genau die Form hat, die aus der Fig. 236a folgt.

Was geschieht, wenn die von einem punktförmigen Zentrum erregte Welle auf eine ebene Wand trifft?

Jeder Punkt der Wand wird Ausgangspunkt einer neuen elementaren Kugelwelle, denn die Wasserteilchen an irgendeinem Punkte der Wand geraten beim Eintreffen der primären Erregung in Schwingungen und werden so zu Ausgangspunkten sekundärer Elementarwellen. Diese haben aber alle verschiedene Phase, da die primäre Erregung in den verschiedenen Punkten P der Wand zu verschiedenen Zeiten eintrifft. Alle von der Wand ausgehenden sekundären Elementarerregungen vereinigen sich schließlich durch Interferenz zu neuen gemeinsamen Wellenfronten, welche die in Fig. 237a gezeichnete Form W_1, W_2 . . . besitzen. Sie sehen so aus, als ob sie durch eine von dem Punkt O' ausgehende Ringwelle vorgebracht wären, was auch aus der Fig. 337b entnommen werden kann. Man sieht, daß auf diese Weise durch einfache Interferenzbetrachtungen direkt das Gesetz der geometrischen Spiegelung abgeleitet werden kann.

Während sich also die einzelnen Kugelwellen stets der Beobachtung entziehen, wird ihre Wirkung dann bemerkbar, wenn sich diese Wellen durch Interferenz so zu einer einheitlichen Wellenfront zusammenschließen, daß sich Berg an Berg reiht, ohne daß ein Wellental dazwischen tritt. Nicht die Elementarerregungen selbst, sondern nur ihre Einhüllende macht sich physikalisch bemerkbar (Huyghenssches Prinzip). Insbesondere müssen wir uns einen Lichtstrahl, also eine ebene Welle, die in einer bestimmten Richtung fortzuschreiten scheint, immer entstanden denken als zusammengeflossen aus vielen elementaren Kugelwellen, welche von den Atomen des beleuchtenden Körpers ausgehen. Es ergibt sich auch für solche Wellen bei Berücksichtigung der durch das verschiedene zeitliche Eintreffen der Primärwelle entstehende Phasendifferenz der Sekundärwellen unmittelbar das optische Reflexion- und Spiegelungsgesetz.

Ein besonders deutliches Beispiel dafür, daß sich bloß die Einhüllenden und nicht die elementaren Kugelwellen selbst bemerkbar machen, liefern die Figg. 238a und 238b. Die erstere zeigt ein fliegendes Infanteriegeschoß; man

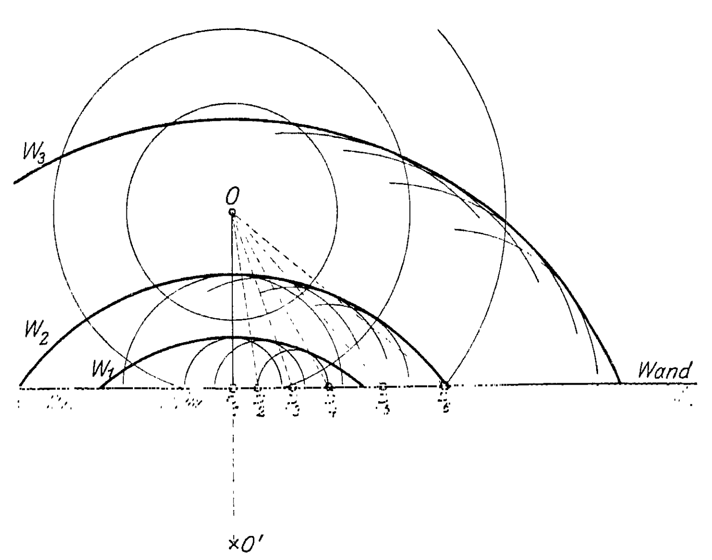


Fig. 237a.
Reflexion einer Ringwelle an einer Wand. Schematisch.

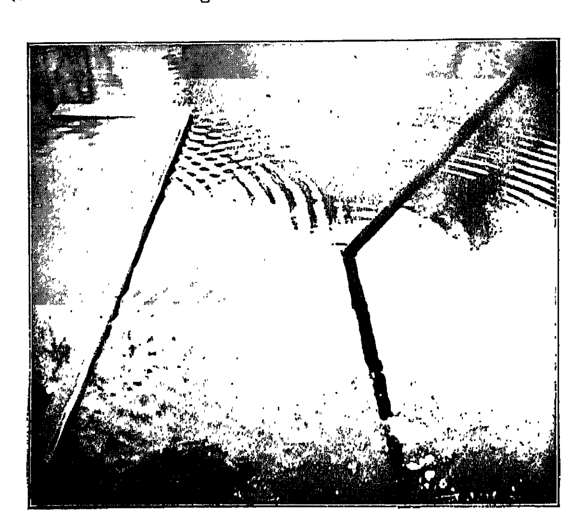


Fig. 237b. Photographiert. (Nach E. GRIMSEHL.)

sieht deutlich die Luftverdichtung an der Spitze des Geschosses, die sich in Form einer kegelförmigen Welle — der sogenannten MACHschen Welle — mit der Flugbahn des Geschosses als Achse ausbreitet. Diese Wellenfront setzt sich in Wirklichkeit zusammen aus vielen elementaren Kugelwellen, welche die einzelnen Punkte der Flugbahn als Erregungszentren haben: jedes Luftvolumelement, das von der Spitze des Geschosses getroffen wird, verdichtet sich ein wenig und wird hierdurch Ausgangspunkt einer Kugelwelle. Die Einhüllende aller dieser elementaren Kugelwellen ist es dann, die in der Fig. 238a als MACHsche Welle in Erscheinung tritt. In der Fig. 238b ist das Geschoß, das selbst nicht zu sehen ist, durch einen

mit seitlichen Öffnungen versehenen Zylinder hindurchgeschossen worden, so daß ein großer Teil der Kugelwellen abgefangen wird. Die wenigen, die durch die Öffnungen heraustreten, sind dann auf der Photographie recht deutlich sichtbar;

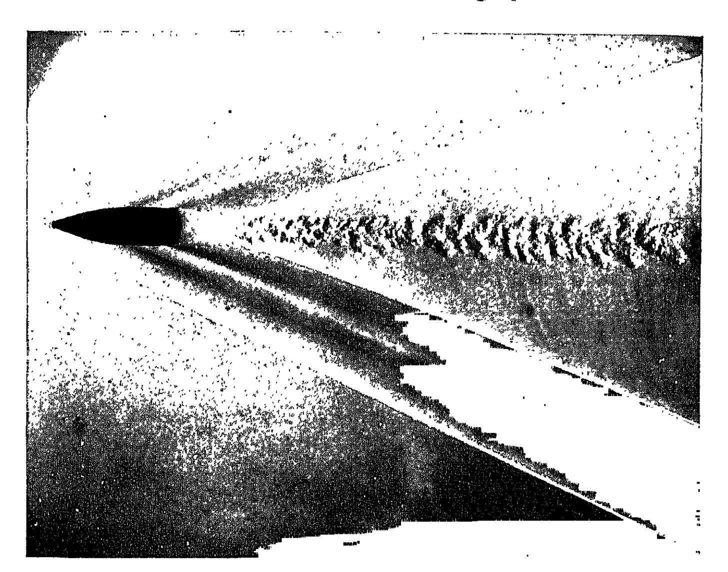


Fig. 238a.
MACHsche Welle eines fliegenden Infanteriegeschosses (nach P. P. EWALD).

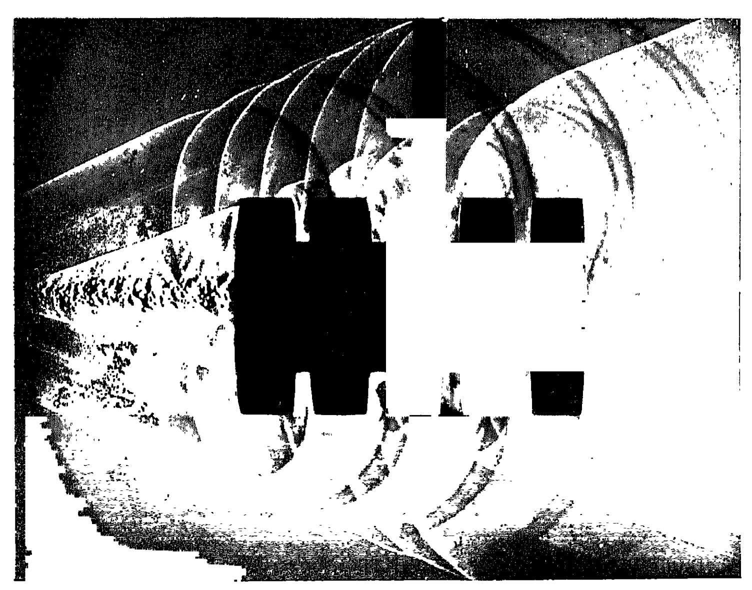


Fig. 238b.
Entstehen der MACHschen Welle durch das Zusammenfließen der elementaren Kugelwellen (nach P. P. EWALD).

man sieht hier sehr schön, wie die MACHsche Wellenfront durch das Zusammenfließen der einzelnen Kugelwellen entsteht.

Die von einem beleuchteten Körper gestreute Röntgenstrahlung kann man sich also stets zusammengesetzt denken aus den von den einzelnen Elektronen

ausgehenden sekundären Elementarwellen. Wie diese Zusammensetzung aussieht, hängt ganz von den Phasenbeziehungen ab, die zwischen den einzelnen erregten Punkten, also zwischen den Elektronen des betreffenden Körpers bestehen. Wir wissen nun, daß diese Elektronen im Körper nicht homogen verteilt, sondern um positive Kerne besonders dicht gepackt und zu Atomen zusammengefaßt sind. Im zweiten Abschnitt ist bereits gezeigt worden, daß das Ergebnis einer derartigen Interferenz im Falle völliger Unordnung der Atome in dem bestrahlten Körper durch die THOMSONsche Formel wiedergegeben wird. Es addieren sich dann in jedem genügend weit entfernten Punkt des Raumes die durch das ganz zufällige Eintreffen der verschiedenen Elementarwellen erzeugten Intensitäten und man erhält bei unpolarisierter Primärstrahlung $J = \varkappa\,(1 + \cos^2\vartheta)$ [61].

Es ist auch bereits in demselben Kapitel davon die Rede gewesen, daß gewisse experimentell gefundene Abweichungen von der THOMSONschen Formel daraufhin zu deuten scheinen, daß keine völlige Unabhängigkeit der Elektronen in der bestrahlten Substanz vorhanden sei, daß man vielmehr die Zusammenfassung verschiedener Elektronen zu einem Atom berücksichtigen muß. Nimmt man an, daß auch innerhalb des Atoms für die Lichtzerstreuung die klassischen Gesetze gelten, eine Annahme, deren Berechtigung bloß in dem Fehlen einer besseren liegt, so lassen sich unter Zugrundelegung gewisser Atomformen die gegenseitigen Phasenbeziehungen berechnen. Sie haben zur Folge, daß die von einem Atom ausgehende Sekundärwelle bereits nicht mehr die einfache Form einer Kugelwelle besitzt, sondern schon aus mehreren Kugelwellen durch Interferenz zusammengesetzt zu denken ist.

Sehr viel deutlicher treten aber diese Interferenzerscheinungen dann zutage, wenn man diejenigen Phasenbeziehungen zu ihrer Erzeugung benutzt, die durch die regelmäßige Lagerung der Atome in einem Kristallgitter bedingt sind. Nimmt man nämlich zunächst der Einfachheit halber an, daß jedes Atom bei Bestrahlung mit einer primären Röntgenwelle zum Ausgangspunkt einer sekundären elementaren Kugelwelle wird, so werden sich diese Kugelwellen alle überlagern und ihre Einhüllenden werden physikalisch beobachtbare Strahlen bilden, welche in bestimmten Richtungen forteilen und als Interferenzstrahlen bezeichnet werden.

Um einen möglichst einfachen Fall vor uns zu haben, betrachten wir zunächst die Fig. 239a! Hier ist das dreidimensionale Raumgitter des Kristalls ersetzt durch eine eindimensionale Punktreihe $P_1\,P_2\ldots$, welche von einem ebenen Wellenzug aus der Richtung $-z$ getroffen werden möge. Die Abstände zweier benachbarter Punkte voneinander seien etwa doppelt so groß, wie die verwendete Wellenlänge. Alle Punkte dieses Gebildes werden in dem gleichen Moment von der einfallenden Welle erreicht und daher in derselben Phase von ihr angeregt. Sie schwingen also alle in der gleichen Phase um ihre Ruhelage, d. h. sie besitzen alle im gleichen Zeitpunkt den maximalen positiven Ausschlag, im gleichen Zeitpunkt den maximalen negativen usw. Jeder Punkt ist Ausgangspunkt einer sekundären Kugelwelle, deren Phase durch die Phase der primären Erregung völlig bestimmt ist; man nennt diese Sekundärwellen mit der Primärwelle zusammenhängend oder *kohärent*. In der Fig. 239a ist ein Schnitt durch die sekundären Kugelwellen geführt; die Kreisbögen deuten diejenigen Stellen an, an welchen sich in dem von der Figur dargestellten Zeitpunkt gerade Wellenberge befinden.

Obwohl durch die sekundären Kugelwellen die primäre Energie nach allen Richtungen zerstreut wird, kann man doch nur in denjenigen speziellen Richtungen intensive makroskopisch als Lichtstrahlen erkennbare ebene Wellen erwarten, in welchen die elementaren Kugelwellen der einzelnen Schwingungszentren zu einer einheitlichen Wellenfront zusammenfließen. In anderen Richtungen vernichten sich die von den einzelnen Punkten herrührenden elementaren Er-

regungen infolge der herrschenden Phasenbeziehungen nahezu gänzlich. Es ist also die Energie, welche früher (beim amorphen Körper) gleichmäßig über alle Richtungen verteilt war, in den Interferenzstrahlen besonders aufgehäuft, während sie zwischen den Interferenzstrahlen fast gänzlich verschwunden ist. Je weiter der Beobachter von der Punktreihe selbst entfernt ist, um so besser werden sich die einzelnen Kugelwellen zu einheitlichen Fronten geglättet haben. In der Fig. 239a sind drei Richtungen gezeichnet, in welchen dies besonders deutlich

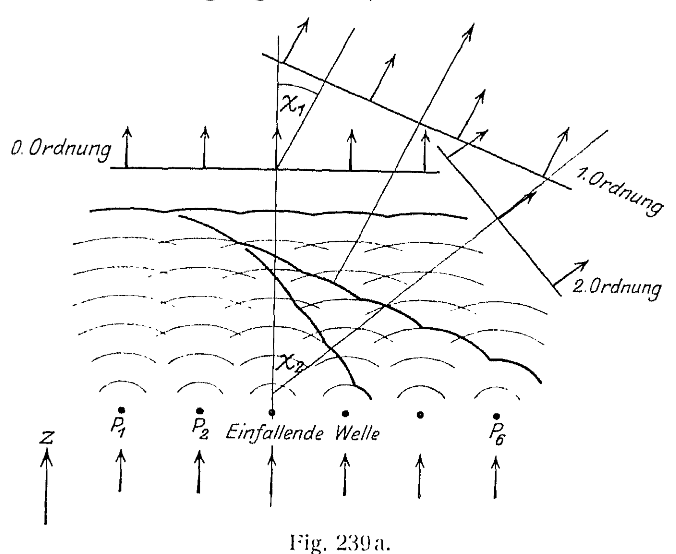


Fig. 239a.
Überlagerung der von einer Punktreihe ausgehenden sekundären Kugelwellen. Schematisch.

der Fall ist. Man sieht, daß zunächst einmal die Richtung des Primärstrahles eine solche ist (Spektrum nullter Ordnung); dann sieht man, daß in einer zweiten Richtung, die mit der Primärrichtung den Winkel χ_1 einschließt, ebenfalls eine einheitliche Wellenfront sich durch die Sekundärwellen durchziehen läßt (Spektrum 1. Ordnung); ebenso unter dem Winkel χ_2 (Spektrum 2. Ordnung) usw.

Die Fig. 239b zeigt eine Photographie von Wasserwellen, die auf das schönste das Zustandekommen der Interferenzstrahlen an einem Punktgitter erkennen läßt. Die ganze Wellenbewegung wird hier durch sechs äquidistante „Gitter"punkte erregt; man sieht, daß in der unmittelbaren Nähe ein ziemliches Durcheinander herrscht, daß aber in etwas größerer Entfernung bereits sehr schön geglättete ebene Wellen als Interferenzstrahlen fortziehen. In der Richtung 0 die nullte, in der Richtung 1 die erste Ordnung usw.

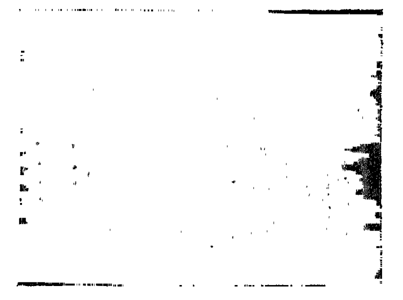


Fig. 239b.
Photographiert. (Nach E. Grimsehl).

Der Zweck der bisherigen Ausführungen war es, zunächst eine anschauliche Vorstellung von der Wellenbewegung und der Art der Überlagerung von Wellen zu vermitteln. Wir können das Gesagte etwa folgendermaßen zusammenfassen: In den Atomen der makroskpischen Körper befinden sich locker gebundene schwingungsfähige Elektronen, die unter dem Einfluß periodischer Störungen erzwungene Schwingungen ausführen, welche dieselbe Frequenz haben, wie die Störung selbst. Hierdurch wird jedes Atom zum Ausgangspunkt einer sekundären

Kugelwelle von der Frequenz der Primärwelle, wenn man es als punktförmiges Gebilde idealisiert, eine Idealisierung, welche durchaus derjenigen entspricht, die im vorhergegangenen Kapitel bei der Ableitung der 230 Raumgruppen im Hinblick auf die Atomstruktur gemacht worden ist. Diese sekundären Kugelwellen überlagern sich nach dem Interferenzprinzip, und das Ergebnis hängt ganz davon ab, ob zwischen ihnen bestimmte Phasenbeziehungen bestehen oder nicht. Bestehen überhaupt keine Phasenbeziehungen, so ist bei unpolarisierter primärer Strahlung die räumliche Verteilung der Streustrahlung durch die THOMSONsche Formel gegeben. Bestehen zwischen kleinen Gruppen von Atomen Phasenbeziehungen, wie man dies z. B. in Flüssigkeiten annimmt, oder läßt man die Annahme der Punktförmigkeit für das Atom fallen und führt an ihrer Stelle gewisse Phasenbeziehungen der Elektronen eines Atoms ein, so erhält man Interferenzerscheinungen, die infolge der geringen Zahl der zusammenwirkenden Teilchen unscharfen Charakter haben. Solche sind z. B. die Flüssigkeitsdiagramme, welche eine Anhäufung der gestreuten Intensität unter kleinen Winkeln zeigen. Bestehen Phasenbeziehungen zwischen allen (oder wenigstens sehr vielen) Atomen des bestrahlten Körpers, wie dies bei Kristallen der Fall ist, so erhält man bei Vergleichbarkeit von Wellenlängen und Gitterabständen scharfe Interferenzerscheinungen dadurch, daß sich in ganz bestimmten Richtungen die elementaren Kugelwellen zu ebenen Wellenfronten vereinigen, die als Interferenzstrahlen makroskopisch bemerkbar werden. Dieser qualitativen Orientierung über die physikalischen Vorgänge bei der Interferenz soll nun eine kurze analytische Darstellung angeschlossen werden.

B. Die Überlagerung von Sinusschwingungen gleicher Frequenz und gleicher Schwingungsrichtung.

Wir schreiben die Schwingungen in ihrer komplexen [62] Form

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_0 \cdot e^{i\nu t} = \mathfrak{E}_0 (\cos \nu t + i \sin \nu t)$$

und fragen uns zunächst: Was geschieht bei der Superposition von zwei Schwingungen, welche der beide in x-Richtung erfolgen, gleiche Frequenz und eine gewisse, vorläufig willkürlich gelassene Phasendifferenz besitzen?

Der elektrische Vektor $\mathfrak{E}_1$ der einen Schwingung ist als Funktion der Zeit an einem bestimmten festgehaltenen Ort y gegeben durch

$$\mathfrak{E}_{1x} = \mathfrak{E}_0^1 \, e^{i(\nu t + \varphi)},$$

hierin bedeutet $\mathfrak{E}_0^1$ den größten Wert, den der elektrische Vektor an dieser Stelle überhaupt annehmen kann, man nennt ihn die Amplitude der Schwingung; ν ist die Frequenz, das ist die Zahl derjenigen Schwingungen, welche in ein Zeitintervall von 2π-Sekunden erfolgen und φ ist die willkürlich angenommene Phase dieser Schwingung. Die andere Erregung $\mathfrak{E}_{2x}$, welche mit der ersten zur Interferenz gebracht werden soll, ist dargestellt durch

$$\mathfrak{E}_{2x} = \mathfrak{E}_0^2 \, e^{i(\nu t + \psi)};$$

sie besitzt also die gleiche Schwingungsrichtung (es erfolgt nämlich auch hier die Entfernung des Punktes aus der Ruhelage parallel der x-Richtung) und die gleiche Frequenz aber verschiedene Amplitude und verschiedene Phase. Nach dem Interferenzprinzip haben wir die von den beiden Wellen hervorgerufenen Erregungen einfach zu addieren. Wir haben also zu bilden

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_{1x} + \mathfrak{E}_{2x} = \mathfrak{E}_0^1 \, e^{i(\nu t + \varphi)} + \mathfrak{E}_0^2 \, e^{i(\nu t + \psi)} = e^{i\nu t}\{\mathfrak{E}_0^1 \, e^{i\varphi} + \mathfrak{E}_0^2 \, e^{i\psi}\}. \quad (19)$$

Das, was physikalisch an einer elektrischen Welle gemessen werden kann, aber nicht die Größe des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}$ selbst, also nicht die Feldstärke, sondern die Intensität, die nach der klassischen Elektrodynamik

proportional $\overline{\mathfrak{E}}^2$ zu setzen ist. Wir haben also zunächst $\overline{\mathfrak{E}}_x^2$ zu bilden, was wir durch Multiplikation von $\mathfrak{E}_x$ mit dem konjugiert komplexen Wert erhalten

$$\overline{\mathfrak{E}}_x^2 = \mathfrak{E}_x \, \mathfrak{E}_x' ,$$

wenn $\mathfrak{E}_x'$ die zu $\mathfrak{E}_x$ konjugiert komplexe Größe bedeutet. Man erhält dann

$$\overline{\mathfrak{E}}_x^2 = (|\mathfrak{E}_0^1|^2 + |\mathfrak{E}_0^2|^2 + 2\,\mathfrak{E}_0^1\,\mathfrak{E}_0^2 \cos\delta), \tag{20}$$

worin

$$\delta = \varphi - \psi$$

gesetzt ist. Die Größe δ mißt die Phasendifferenz der beiden interferierenden Schwingungen, sie ist, wie man aus der Formel (20) ersehen kann, für die entstehende Intensität maßgebend und wird bei der hier verwendeten Schreibweise als Winkel — meist nicht in Bogengraden, sondern in Bruchteilen von 2π — angegeben. Man sieht, daß die Intensität der resultierenden Erregung zwischen $(\mathfrak{E}_0^1 + \mathfrak{E}_0^2)^2$ und $(\mathfrak{E}_0^1 - \mathfrak{E}_0^2)^2$ schwankt, je nach dem Wert, welchen man δ erteilt. Den größten Wert $(\mathfrak{E}_0^1 + \mathfrak{E}_0^2)^2$ nimmt sie für $\delta = 2\,h\pi$ an (wobei h eine beliebige ganze Zahl bedeutet), während der Minimalwert in dem Falle $\delta = (2\,h + 1)\pi$ eintritt. Wenn die beiden zur Interferenz gebrachten Schwingungen gleiche Amplituden haben:

$$\mathfrak{E}_0^1 = \mathfrak{E}_0^2,$$

ist der Minimalwert Null.

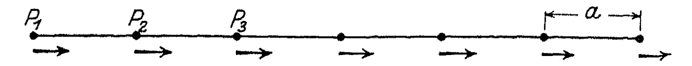


Fig. 240.
Überlagerung ebener Wellen mit gleicher Frequenz, gleicher Amplitude und konstanter Phasendifferenz.

Stellt man die Größen $\mathfrak{E}_{1x}$ und $\mathfrak{E}_{2x}$ als Vektoren so dar, daß die Länge der Strecke der absoluten Größe von $\mathfrak{E}_x$ proportional ist und ihre Richtung dadurch der Phase entspricht, daß sie mit einer bestimmten Anfangsrichtung einen Winkel einschließt, der gleich φ bzw. gleich ψ ist, wie dies bereits bei der Darstellung sinusförmiger Wechselströme im ersten Abschnitt geschehen ist (S. 41) so wird die resultierende Schwingung $\mathfrak{E}_{1x} + \mathfrak{E}_{2x}$ durch einfache Vektorenaddition aus $\mathfrak{E}_{1x}$ und $\mathfrak{E}_{2x}$ erhalten. Das Problem der Überlagerung von Sinusschwingungen läßt sich also unter Heranziehung der komplexen Schreibweise auf die Vektoraddition zurückführen.

In Wirklichkeit handelt es sich meist nicht um die Überlagerung von nur zwei, sondern stets um die Überlagerung von sehr vielen Elementarerregungen. Wir fragen also um das Ergebnis der Überlagerung von p gleichgerichteten Schwingungen, die gleiche Frequenz ν und gleiche Amplitude (nämlich 1) besitzen sollen und zwischen welchen konstante Phasendifferenzen δ bestehen. Dieser Fall ist z. B. realisiert, wenn von jedem Punkt des in Fig. 240 gezeichneten linearen Gitters eine ebene Welle in Richtung des Pfeils so ausgeht, daß sie durch

$$e^{i\nu t}, \quad e^{i(\nu t + \delta)}, \quad e^{i(\nu t + 2\delta)} \; . \; . \; . \; e^{i(\nu t + (p-1)\delta)} \tag{21}$$

dargestellt werden können, was z. B. der Fall ist, wenn jeder der Punkte als Projektion einer Geraden aufgefaßt wird, die den Ausgang der Welle bildet.

Es sei betont, daß in diesem Beispiel noch nicht Kugelwellen addiert werden, wie dies in Wirklichkeit der Fall ist und wie dies auch in der Fig. 239a dargestellt wurde, sondern ebene Wellen von der Schwingungsform $e^{i(\nu t + \varphi)}$, Wellen, deren Amplitude gleich 1 gesetzt wurde, also örtlich konstant ist, während natürlich bei einer Kugelwelle die Amplitude mit wachsender Entfernung vom Ausgangspunkt der Welle abnimmt.

Die Summierung der Ausdrücke (21) ergibt

$$e^{i\nu t}\sum_{0}^{p-1}{}_m e^{im\delta} = e^{i\nu t}\frac{1-e^{ip\delta}}{1-e^{i\delta}}. \tag{22}$$

Durch Multiplizieren mit dem konjugiert komplexen Wert erhalten wir die Intensität

$$J_p = \frac{2-2\cos p\,\delta}{2-2\cos\delta} = \frac{\sin^2\frac{p}{2}\delta}{\sin^2\frac{1}{2}\delta}. \tag{23}$$

In Gleichung (23) hat man die Intensität J, die bei der Überlagerung von p-Schwingungen entsteht, als Funktion der Zahl p der Elementarschwingungen und als Funktion der Phasendifferenz δ gegeben. Diese Phasendifferenz ist im Winkelmaß gemessen, gibt also an, um wieviel Bogengrade bei plötzlich festgehaltener Wellenbewegung gleiche Phasen, je zweier Wellen, z. B. das Maximum der $m$ten und der $(n+1)$ten Welle voneinander entfernt sind. Bei Wellen, die von verschiedenen Erregungszentren ausgehen, ist die Angabe des Gangunterschiedes meistens anschaulicher. Es ist dies die Angabe desjenigen Wegstückes w — als Vielfaches der Wellenlänge λ ausgedrückt —, welches die eine Welle mehr zurücklegen muß als die andere, um an den Ort des Beobachters zu gelangen. Sie ist bei allen Interferenzver suchen die Ursache der bei der Überlagerung zur Geltung kommenden Phasendifferenz und hängt mit ihr durch die Gleichung

$$\frac{2\pi w}{\lambda} = \delta \tag{24}$$

zusammen. Wenn man den Gangunterschied mit der Wellenlänge der verwendeten Strahlung als Einheit ausmißt, erhält man direkt die Phasendifferenz. Immer dann, wenn die Weglängendifferenz w ein ganzzahliges Vielfaches der verwendeten Wellenlänge λ ist, nimmt die Phasendifferenz den Wert $2\pi h$ an, wobei h eine ganze Zahl bedeutet. Wir interessieren uns nun besonders für die Abhängigkeit der Intensität J von δ, d. i. bei gegebener Wellenlänge die Abhängigkeit der Intensität vom Gangunterschied w. Es ist ja

$$J(p, w) = \frac{\sin^2 p\frac{\pi w}{\lambda}}{\sin^2\frac{\pi w}{\lambda}}. \tag{25}$$

Das Maximum dieses Ausdruckes liegt bei $\delta = 2h\pi$ bzw. bei $w = h\lambda$; es besitzt den Wert p^2. Dies ist der größte Wert, den die Intensität überhaupt annehmen kann; bei $\delta = 2h\pi \pm \frac{2\pi}{p}$ wird sie Null. Zwischen je zwei Hauptmaximis liegen also $(p-1)$ Nullstellen. Diese Nullstellen sind voneinander durch $(p-2)$ kleinere Nebenmaxima getrennt, welche ungefähr dort liegen, wo $\sin^2\frac{p}{2}\delta$ den Wert 1 erreicht; sie kommen aber bei größeren Werten von p neben dem Hauptmaximum nicht in Betracht. In Fig. 241 a und b ist J als Funktion von δ gezeichnet, wobei für p die Zahlen 2, 3, 5 und 15 eingesetzt worden sind. Wenn 15 Schwingungen von der oben angegebenen Art sich überlagern, so ergeben sie in Abhängigkeit von δ den in Fig. 241 b dargestellten Intensitätsverlauf.

Man sieht aus dieser Figur folgendes: Die Hauptmaxima der Intensität liegen dort, wo alle 15 Schwingungen sich gleichphasig überlagern; das erfolgt

dann, wenn z. B. die Abstände zweier aufeinanderfolgender Punkte in Fig. 240 gleich der Wellenlänge λ werden. Denkt man sich die Punkte der Figur ein wenig voneinander entfernt, so daß w von λ ein wenig abzuweichen beginnt, so erfolgt die Überlagerung nicht mehr unter den günstigsten Verhältnissen und die Intensität fällt sehr rasch ab, hat aber auch noch in der allernächsten Umgebung des Maximums recht beträchtliche Werte, die alle andern in weiterer Umgebung liegenden übertreffen. Die Höhe des Maximums ist, wie schon oben erwähnt, p^2;

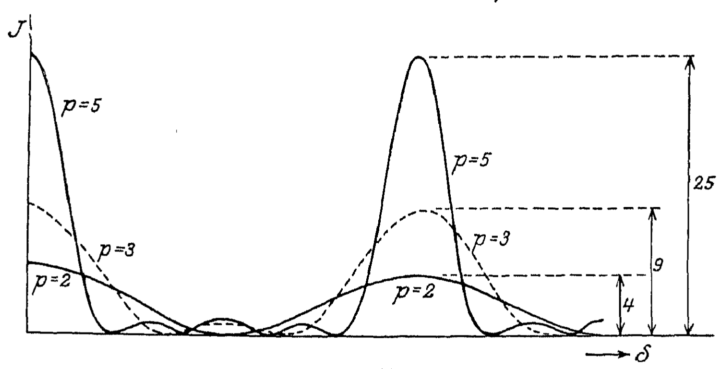


Fig. 241 a.
Darstellung der Funktion $J = f(\delta, p)$ für $p = 2$, $p = 3$, $p = 4$.

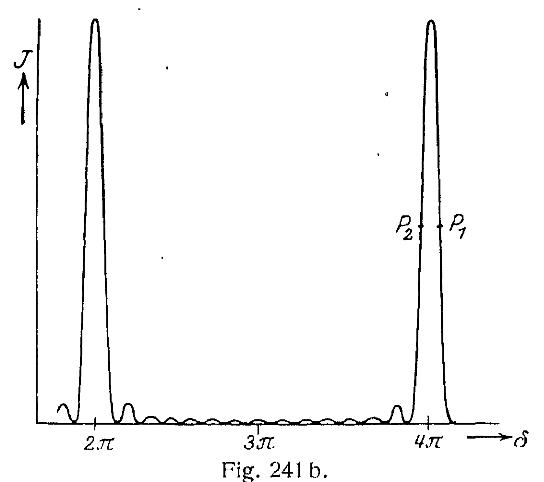


Fig. 241 b.
Darstellung der Funktion $J = f(p, \delta)$ für $p = 15$.

seine Breiten – der Abstand der beiden rechts und links benachbarten Nullstellen – beträgt $\frac{2\pi}{p}$. Nimmt man an, daß sich die Fläche dieses Maximums als gleichschenkeliges Dreieck approximieren läßt, so erhält man für diese $4\pi p$. Die Ordinate des Maximums ist also proportional dem Quadrat der Zahl der zusammenwirkenden Elementarwellen; die Breite umgekehrt proportional der Zahl der Elementarwellen und die Fläche selbst direkt proportional dieser Zahl.

Bei weiterer Entfernung der einzelnen Punkte in der Fig. 240 voneinander, wird das Zusammenwirken immer schlechter und schließlich vernichten sich die einzelnen Wellen überhaupt exakt in dem Augenblick, in welchem $w = \lambda \mp \frac{2\pi}{p}$ wird. Die Schärfe der Interferenzfigur ist durch den Abstand der beiden das

Maximum einschließenden Nullstellen gegeben. Da man diejenigen Stellen, an welchen die Intensität exakt Null geworden ist, nicht gut experimentell feststellen kann, wählt man zur Charakterisierung der Breite meist den Abstand der Punkte P_1 und P_2, an welchen die Intensität auf die Hälfte des maximalen Wertes gesunken ist und nennt ihn die Halbwertsbreite. Bei $p = 15$ beträgt die Breite, im Winkelmaß gemessen, $\frac{2\pi}{15}$ oder 24°. Wenn man schließlich beim weiteren Entfernen der Punkte in der Fig. 240 bei $w = 2\lambda$ angelangt ist, wiederholt sich ein kongruentes Maximum usw. Man erhält also auf diese Weise zeitlich hintereinander an demselben Orte auf einem Schirme alle Stellen der in Fig. 241 b aufgezeichneten Funktion $J = J(w)$; man kann sie aber auch gleichzeitlich räumlich nebeneinander erhalten.

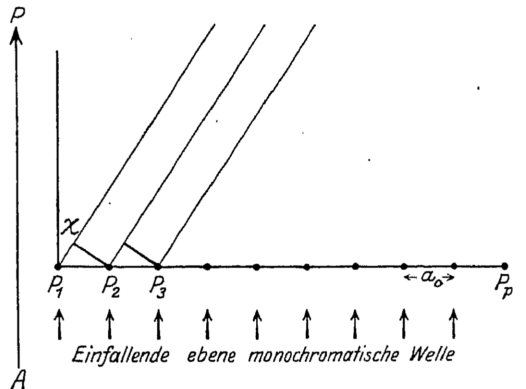


Fig. 242.
Überlagerung von Wellen, die von den Punkten eines linearen Gitters ausgehen.

Betrachten wir die Fig. 242. Die Punkte $P_1 P_2 \ldots P_p$ werden von einer in der Richtung AP einfallenden Primärwelle alle gleichzeitig angeregt und senden sekundäre Kugelwellen aus, die wir uns zunächst unter Außerachtlassung der Amplitude dieser Kugelwellen aus lauter ebenen Wellen von der Form (21) zusammengesetzt denken, welche in allen Richtungen von den Punkten P ausgehen. Diese Vernachlässigung hat zur Folge, daß wir hinterher noch einen das Abnehmen der Amplitude berücksichtigenden Faktor hinzufügen müssen, während alle nur von der Phase abhängigen Beziehungen richtig wiedergegeben werden. Wir fragen uns nun nach der räumlichen Verteilung der Intensität, also nach J als Funktion des Winkels χ, wobei wir uns den Streustrahler so klein und den Beobachter so weit von ihm entfernt denken (Fig. 243), daß die Abmessungen der Punktreihe selbst gegen den Abstand des Beobachters von ihr vernachlässigt werden können. Bei dieser Anordnung projizieren sich die Abstände a_0 der Punkte des linearen Gitters auf die jeweilige Richtung OS mit verschiedenen Längen. Die in den einzelnen Richtungen zur Geltung kommenden Gangunterschiede sind also Funktionen vom Winkel χ und zwar ist

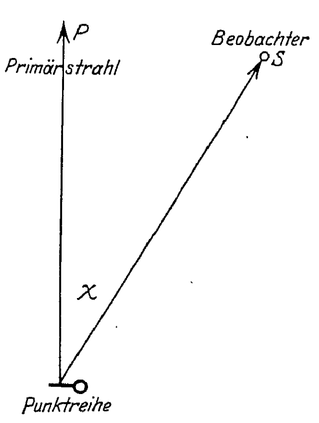


Fig. 243.
Der Abstand Beobachter—Kristall ist groß gegen die Abmessungen des Kristalles selbst.

$$w_\chi = a_0 \sin \chi . \tag{26}$$

In die Gleichung für $J = J(p\,w)$ hat man also diesen Ausdruck an Stelle von w einzusetzen und erhält hierdurch die Abhängigkeit der Intensität vom Winkel

$$J_\chi = \frac{\sin^2 \dfrac{p\,\pi\,a_0 \sin \chi}{\lambda}}{\sin^2 \dfrac{\pi\,a_0 \sin \chi}{\lambda}} . \tag{27}$$

Das erste Maximum liegt dort, wo $w_\chi = \lambda$ ist, also bei

$$\chi = \arcsin \frac{\lambda}{a_0}; \tag{27a}$$

es entspricht dies derjenigen Richtung, wo in Fig. 239a die elementaren Kugelwellen das erstemal zu einer einheitlichen Front zusammenfließen. Es besitzt, in δ gemessen, eine Breite von $\frac{4\pi}{p}$. Will man in χ messen, so entsprechen infolge der Beziehung

$$\delta = \frac{2\pi a_0 \sin\chi}{\lambda} \tag{28}$$

den Werten

$$\delta = \begin{matrix} 2h\pi + \frac{2\pi}{p} \\ 2h\pi - \frac{2\pi}{p} \end{matrix}$$

die Werte

$$\sin\chi = \begin{matrix} \frac{2\pi h\lambda}{a_0} + \frac{2\pi\lambda}{p a_0} \\ \frac{2\pi h\lambda}{a_0} - \frac{2\pi\lambda}{p a_0} \end{matrix}$$

und die Breite des Maximums ist — in $\sin\chi$ gemessen — gegeben durch

$$\text{Breite} = \frac{4\pi\lambda}{p a_0} = \triangle \sin\chi, \tag{29}$$

also bei konstantem λ, p und w_0 unabhängig vom Winkel. Um in χ selbst zu messen, was man bei der Untersuchung der räumlichen Intensitätsverteilung wohl stets tun wird, hat man nur die Ableitung von $\sin\chi$ nach χ zu bilden:

$$\frac{d\sin\chi}{d\chi} = \cos\chi,$$

also

$$\triangle\chi = \frac{\triangle \sin\chi}{\cos\chi} = \frac{\text{const.}}{\cos\chi}.$$

Das zweite Maximum liegt dort, wo $w_\chi = 2\lambda$ ist, wo also nach der Fig. 239 die elementaren Kugelwellen zum zweitenmal zu einem Interferenzstrahl sich vereinigen; seine Breite ist, in δ gemessen, gleich groß wie die Breite des ersten Maximums, wie dies ja auch aus Fig. 241 b folgt; die Größe der maximalen Ordinate ist in beiden Fällen die gleiche.

Bisher wurde angenommen, daß homogenes Licht auf das Gitter fällt; die eigentliche Leistung des Gitters besteht aber darin, daß es Licht verschiedener Wellenlänge trennen kann. Diese Leistungsfähigkeit, — das Auflösungsvermögen — wird durch die Wellenlängendifferenz $\triangle\lambda$, die gerade noch deutlich getrennt wird, gemessen, ist also, da man sie proportional zur Wellenlänge angeben muß, gleich $\frac{\triangle\lambda}{\lambda}$. Es wächst mit der in χ gemessenen Entfernung benachbarter Linien voneinander und mit der Schmalheit der Abbildung der einzelnen Linien; denn es bildet sich auch eine unendlich schmale Linie immer als Intensitätskurve von bestimmter Breite ab. Da die Breite mit wachsender Anzahl der zusammenwirkenden Teilchen abnimmt, wächst also das Auflösungsvermögen mit p.

Im Falle der Kristallreflexion wäre aus diesem Grunde das Auflösungsvermögen der dabei verwendeten Gitter ein außerordentlich hohes, denn wenn man z. B. einen Kochsalzkristall von 1 mm Kantenlänge benutzt, so ist — völlig ungestörten Bau des Gitters vorausgesetzt — die Zahl der bei der Reflexion zusammenwirkenden Gitterpunkte bereits von der Größenordnung 10^{20}. Die Breite der Interferenzfigur wäre also $\frac{2\pi}{10^{18}} = 10^{-19}$, d. h. etwa 10^{-12} Sekunden, was ein außerordentlich hohes Auflösungsvermögen darstellen würde, wenn man bedenkt, daß das Auflösungsvermögen der besten optischen Strichgitter nur etwa 10^{-6} ist. In Wirklichkeit ist das Auflösungsvermögen eines Kristallgitters nicht so groß, was eine Folge der Wechselwirkung der Atome im Gitter ist, eine Erscheinung, von welcher noch gelegentlich der Dispersionstheorie der Röntgenstrahlreflexion die Rede sein wird.

Das bisher Gesagte können wir etwa folgendermaßen zusammenfassen: Die Beugungsfigur einer linearen Punktreihe ist durch Gleichung (25) gegeben. Für verschiedene Wellenlängen sind die Winkel χ, unter welchen das erstemal ein Maximum auftritt, verschieden groß und berechnen sich aus dem Abstand der Punkte des Gitters und aus der Wellenlänge mit Hilfe der Gleichung

$$\sin\chi = \frac{\lambda}{a_0}. \tag{30}$$

Das zweite Maximum liegt unter einem Winkel, dessen Sinus den doppelten Wert hat

$$\sin\chi = \frac{2\lambda}{a_0};$$

die h te „Ordnung" hat den Ablenkungswinkel

$$\sin\chi = \frac{h\lambda}{a_0}. \tag{30a}$$

Das Auflösungsvermögen nimmt mit steigender Ordnungszahl der Reflexion zu, die Breite der Reflexion ist umgekehrt proportional der Zahl der zusammenwirkenden Teilchen und nimmt mit steigender Ordnungszahl, in χ gemessen, ab.

Wir wollen die Gleichung (28a) noch dadurch ein wenig verallgemeinern, daß wir die der Fig. 239a zugrunde liegende Annahme, der Röntgenstrahl fällt senkrecht auf die Punktreihe auf, fallen lassen und annehmen, daß die Richtung der einfallenden ebenen Wellen mit der Punktreihe $P_1, P_2 \ldots$ einen beliebigen Winkel φ_0 einschließen möge. Die Fig. 244 zeigt wiederum die Konstruktion des Gangunterschiedes zwischen den beiden Strahlen 1 und 2; er beträgt, wie man der Figur leicht entnimmt

$$G = P_1 P_1' - P_2 P_2' = a_0 (\sin\chi - \sin\varphi_0).$$

An Stelle der Gleichung (30a) tritt dann

$$\frac{h\lambda}{a_0} = \sin\chi - \sin\varphi_0. \tag{30b}$$

oder wenn man die Sinus der beiden Winkel χ und φ_0 mit α und α_0 bezeichnet (man nennt diese Größen die Richtungskosinusse des einfallenden bzw. des abgehenden Strahles), so erhält man

$$h\lambda = a_0 (\alpha - \alpha_0) \tag{30c}$$

die Interferenzbedingung in einer Form, in welcher sie sich besonders gut zu einer Verallgemeinerung auf mehrdimensionale Fälle, also in letzter Linie auf das

Raumgitter eignet. In dieser Gleichung steht rechts die Projektion der Gitterkonstanten a_0 auf die Richtung des einfallenden Strahles $(a_0 \alpha)$ minus der Projektion der Gitterkonstante auf die Richtung des abgehenden Strahles $(a_0 \alpha_0)$; dies ist aber der Gangunterschied zwischen den beiden interferierenden Strahlen 1 und 2, da der eine Term, durch c dividiert, angibt, um wieviel später die Anregung des Punktes 2 erfolgt, der andere Term aber in Rechnung setzt, um wieviel länger der Weg des von dem zuerst angeregten Punkt 1 ausgehenden Sekundärstrahles ist. Da jeder Punkt des linearen Gitters eine sekundäre Kugelwelle aussendet, besitzt die Interferenzfigur axiale Symmetrie mit der Richtung des linearen Gitters als Achse; die Intensitätsmaxima befinden sich also nicht nur — wie Fig. 244 zeigt — in einer bestimmten Richtung, sondern auf einem Kegelmantel, den man erhält, wenn man diese Figur um die Achse $P_1 P_p$ rotieren läßt. In Fig. 245 ist diese geometrische Darstellung der Gleichung (30c) gegeben: Die Richtungen, in denen maximale Intensität den Streustrahler verläßt, liegen auf mehreren Kegelmänteln, deren gemeinsame Achse das lineare Gitter G ist; die halben Öffnungswinkel dieser den verschiedenen Ordnungen zukommenden Interferenzkegel sind die Winkel $(90-\chi)$, deren Kosinus α in der Gleichung (30c) auftreten, wenn man bei festgehaltenen α_0, λ und a_0 die Größe h verschiedene ganzzahlige Werte annehmen läßt.

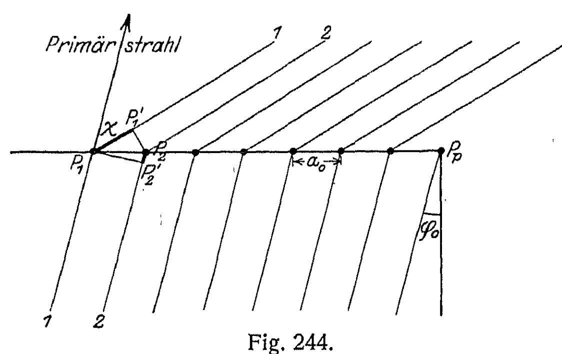


Fig. 244.
Der einfallende Strahl schließt mit der Punktreihe den Winkel φ_0 ein.

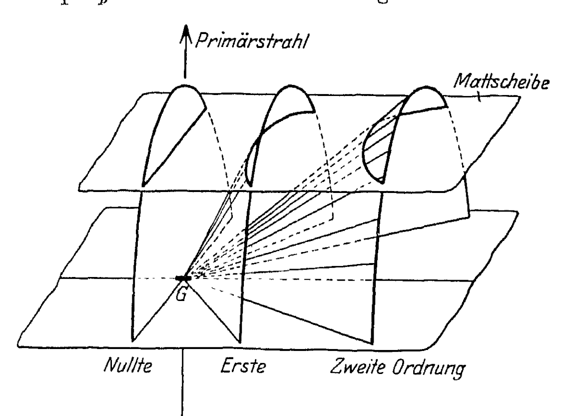


Fig. 245.
Interferenzkegel eines linearen Gitters.

Die Gleichung (30c) gibt gewissermaßen nur einen Ausschnitt aus den Aussagen der den Vorgang eingehender beschreibenden Gleichung (25); die besagt nämlich nur, unter welchen Winkeln χ (oder α) die Interferenz**maxima** liegen. Die Interferenzerscheinung selbst kommt dadurch zustande, daß man p einzelne Erregungen von gleicher Amplitude überlagert, welche untereinander konstante Phasendifferenz besitzen, die mit der Richtung langsam variirt. Es ist also eine Summe von Wellen der Form

$$e^{i[\nu t + a_0(\alpha - \alpha_0)]};$$

ihre Intensität ist

$$J = \frac{\sin^2 \frac{p}{2} a_0 (\alpha - \alpha_0)}{\sin^2 \frac{1}{2} a_0 (\alpha - \alpha_0)}. \tag{31}$$

Solange man sich bloß für die Lage der Maxima interessiert, genügt die reine geometrische Gleichung (30c) den Anforderungen, wünscht man aber über die Intensität, über das Auflösungsvermögen oder über die Verteilungsform der Interferenzfigur Aufschluß zu erhalten, dann muß man auf die Gleichung (31), welche die Kinematik des Vorganges enthält (Entstehung des Interferenzstrahles durch Überlagerung elementarer Kugelwellen) zurückgreifen. Aus der Gleichung (30c) geht unmittelbar hervor, daß Interferenz überhaupt nur zustande kommen kann, solange die Wellenlänge λ kleiner ist als a_0, denn nur in diesem Falle ist der Wert der linken Seite dieser Gleichung kleiner als 1, was notwendig ist, damit es einen reellen Wert für den Sinus des Ablenkungswinkels geben soll. Dies ist der Grund dafür, daß man mit optischem Licht keine Interferenzerscheinungen am Kristallgitter wahrnehmen kann, weil hier die Wellenlänge des Lichtes etwa 1000 mal so groß ist, als die größten zur Verfügung stehenden Gitterkonstanten.

Besteht das lineare Gitter nicht aus Gebilden, welche bei der Anregung eine einfache Kugelwelle aussenden, sondern z. B. aus Atomen von bestimmter Ausdehnung und größerer Elektronenzahl, so hängt die Intensität J auch noch von der Form der Elementarwellen ab, die sich bei der Interferenz überlagern. Denn bei der Ableitung aller bisherigen Gleichungen wurden die sekundären Elementarwellen stets als Kugelwellen vorausgesetzt. Dieser Einfluß macht sich z. B. geltend, wenn man die Intensitäten berechnen will, die von einem optischen Strichgitter bei Bestrahlung mit einer monochromatischen ebenen Welle abgebeugt werden. Denn hier sind die von den einzelnen Spalten des Gitters ausgehenden Sekundärwellen selbst wiederum zusammengesetzt zu denken aus den Elementarerregungen, welche die einzelnen Punkte des Spaltes aussenden, zwischen denen gewisse durch die Größe und Form des Gitterstriches gegebene Phasenbeziehungen bestehen. Das gesamte Beugungsbild setzt sich hier also zusammen aus dem Beugungsbild des einzelnen Gitterspaltes und aus dem Zusammenwirken sehr vieler solcher Spalten. Es sind nicht einfache Kugelwellen, welche superponiert werden müssen, sondern Wellen, die selbst eine durch die Beugung am Spalt bedingte innere Intensitätsstruktur besitzen. Bei der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen sind die einzelnen Sekundärwellen, welche summiert werden, die von den Atomen ausgehenden Elementarwellen und man kann sich wohl vorstellen, daß diese unter gewissen Umständen ebenfalls nicht einfache Kugelwellen sein werden, sondern infolge der räumlichen Ausdehnung und inneren Struktur des Atoms eine abweichende Form haben. Dies wird den Intensitätsverlauf der Interferenzerscheinungen beeinflussen.

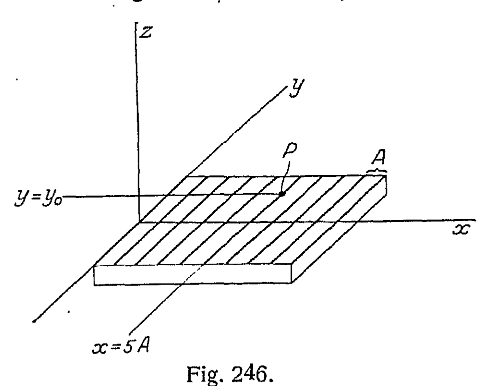


Fig. 246.
Schematische Darstellung eines optischen Strichgitters.

Im Hinblick darauf, daß es von Wichtigkeit sein kann, die Form der einzelnen Elementarerregungen zu berücksichtigen, seien zunächst hier die für ein ebenes Strichgitter geltenden Formeln als Beispiel abgeleitet, aus welchem sehr einfach zu ersehen ist, wie sich eine kompliziertere Form der einzelnen Elementarwellen bemerkbar macht. Diese Formel gestattet dann leicht eine Erweiterung auf den dreidimensionalen Fall der Kristallreflexion.

Auf eine ebene Glasfläche sei eine große Zahl äquidistanter Striche von der Länge l und der sehr kleinen Breite b so eingeritzt, daß an diesen Stellen das

Licht durch die Platte hindurchgehen kann, während es in den Zwischenräumen reflektiert wird. Der Abstand je zweier solcher Striche, welcher über das ganze Gitter konstant sein soll, heißt Gitterkonstante A. Sie ist bei den besten optischen Gittern von der Größenordnung 10^{-4} cm; die Fig. 239a kann man als Projektion eines derartigen ebenen Gitters, eine Ebene senkrecht zur Gitterebene auffassen (in Fig. 246 als Projektion auf die x-z-Ebene), die einzelnen Gitterstriche erscheinen nur als voneinander durch konstante Entfernungen getrennte Punkte. Das Gitter selbst ist perspektivisch in Fig. 246 dargestellt, seine Ebene wurde zur x-y-Ebene gewählt, die Gitterstriche liegen parallel der y-Achse, die positive z-Achse weist nach außen.

Auf dieses Gitter falle eine ebene monochromatische Welle (von der fortpflanzungsgeschwindigkeit $c = 1$) so ein, daß die Wellennormale mit den drei Achsen drei gegebene Winkel einschließt. Wir charakterisieren dann diese Richtung wiederum durch die Angabe der Kosinusse $\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0$ dieser drei Winkel. Diese Welle läßt sich darstellen durch

$$e^{ikt} \cdot e^{ik(\alpha_0 x + \beta_0 y_0 + \gamma_0 z)},$$

eine Darstellung, welche folgendermaßen zustande kommt.

Betrachten wir die Gleichung

$$Z = Z_0\, e^{ik(t+x)}, \tag{32}$$

worin

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

ist. Um eine Übersicht über den Vorgang zu bekommen, den diese Gleichung beschreibt, begeben wir uns zunächst an einen bestimmten Punkt der x-Achse, z. B. $x = O$ und beobachten die Verschiebungen, die das an dieser Stelle befindliche Teilchen in der z-Richtung erfährt; sie sind gegeben durch

$$Z = Z_0\, e^{ikt} = Z_0 (\cos k\,t + i \sin k\,t)\,. \tag{33}$$

Das Teilchen an der Stelle $x = 0$ pendelt also um seine Ruhelage hin und her; es befindet sich zu den Zeiten

$$t = \lambda, \quad 2\lambda, \quad 3\lambda \ldots n\lambda$$

in den maximalen positiven Entfernungen, zu den Zeiten

$$t = \frac{\lambda}{2}, \quad \frac{3\lambda}{2} \quad \ldots \quad \frac{(2n-1)\lambda}{2}$$

in den maximalen negativen Entfernungen, die Vorrückungen des Teilchens nehmen also zeitlich hintereinander an der Stelle $x = 0$ alle Werte der Kosinuslinie (33) an.

Denken wir uns andererseits die Wellenbewegung in einem bestimmten Moment, z. B. $t = 0$, plötzlich erstarrt, so sind die Vorrückungen, die die einzelnen Teilchen des Mediums jetzt innehaben, beschrieben durch

$$Z = Z_0\, e^{ikx} = Z_0 (\cos k\,x + i \sin k\,x)\,. \tag{34}$$

Der Realteil dieser Funktion ist eine Kosinuslinie, auf welcher sich nunmehr die Teilchen, die früher auf der x-Achse lagen, angeordnet haben (Fig. 247). An den Stellen

$$x = \lambda, \quad 2\lambda, \quad 3\lambda \ldots$$

befinden sich die positiven Amplituden, an den Stellen

$$x = \frac{\lambda}{2}, \quad \frac{3\lambda}{2} \ldots$$

die negativen.

Beobachten wir die Wellenbewegung einen kleinen Moment später $t = \tau$ statt $t = 0$, so ist sie gegeben durch

$$Z_\tau = Z_0\, e^{ik(\tau+x)} = Z_0 \left(\cos k\,(x+\tau) + i \sin k\,(x+\tau)\right). \tag{35}$$

Dies ist dieselbe Kosinuslinie wie (34), nur um den Betrag $\frac{2\pi\tau}{\lambda}$ entlang der positiven X-Achse verschoben (Fig. 247). Dem gleichzeitigen Vorhandensein der zeitlichen und räumlichen Periodizität von (32) läßt sich in der Figur dadurch entsprechen, daß man sich die (starre) Wellenfläche mit gleichförmiger Geschwindigkeit entlang der x-Achse verschoben denkt. (32) stellt also eine ebene Welle von der Wellenlänge λ dar, die längs der X-Achse fortschreitet; alle Stellen

$$x = \text{const}$$

(im Falle der Ausbreitung einer ebenen Wasserwelle alle Geraden $x = \text{const}$) besitzen gleichen Schwingungszustand (gleiche Phase); die Geraden gleicher Phase stehen im Falle (32) senkrecht zur x-Achse.

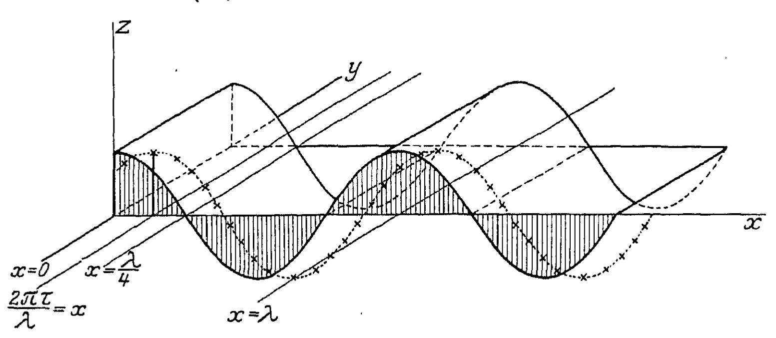


Fig. 247.
Schematische Darstellung einer ebenen Welle, die sich längs der x-Achse fortpflanzt.

Wenn die Welle nicht in der Richtung der x-Achse fortschreitet, sondern in irgendeiner anderen Richtung der x-y-Ebene, z. B. in einer Richtung, die mit der x-Achse den Winkel φ_0 und mit der y-Achse den Winkel $\psi_0 = 90 - \varphi_0$ einschließt, so sind die Geraden gleicher Phase die auf der betreffenden Richtung senkrechten Geraden. Eine durch den Nullpunkt gehende Gerade, deren Richtung mit der x-Achse den Winkel φ_0 einschließt, hat die Gleichung

$$y = \operatorname{tg} \varphi_0\, x = \frac{\cos \psi_0}{\cos \varphi_0}\, x = \frac{\beta_0}{\alpha_0}\, x.$$

Die hierzu senkrechte, durch den Nullpunkt gehende Gerade ist gegeben durch

$$y = -\frac{\alpha_0}{\beta_0}\, x.$$

Die Geraden gleicher Phase sind also gegeben durch die Beziehung

$$\alpha_0\, x + \beta_0\, y = \text{const} \tag{36}$$

und eine in der Richtung $(\alpha_0\, \beta_0)$ fortschreitende ebene Welle von der Wellenlänge λ wird dargestellt durch

$$Z = Z_0\, e^{ik(t+\alpha_0 x+\beta_0 y)}. \tag{37}$$

Ist der Vorgang ein räumlicher, so erhält man für eine in der Richtung $\alpha_0\, \beta_0\, \gamma_0$ fortschreitende Welle den Ausdruck

$$Z = Z_0\, e^{ik(t+\alpha_0 x+\beta_0 y+\gamma_0 z)}. \tag{38}$$

Spaltet man hiervon den zeitlichen Faktor e^{ikt} ab, so erhält man für denjenigen Teil, der in einem bestimmten Moment die Phase des Schwingungszustandes in jedem Punkt $x\,y\,z$ bestimmt:

$$\mathfrak{E} = e^{ik(\alpha_0 x + \beta_0 y + \gamma_0 z)}\,. \tag{39}$$

Diese Darstellungsweise wird noch anschaulicher, wenn man sich der vektoriellen Schreibweise bedient. Faßt man nämlich $(\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0)$ als die drei Komponenten eines Einheitsvektors $\mathfrak{k}$ auf, der die Richtung der Welle angibt und $(x\,y\,z)$ als die Komponente eines Vektors $\mathfrak{r}$, der angibt, in welcher Richtung wir uns für den Abstand gleichphasiger Ebenen interessieren, so erhalten wir die Welle dargestellt durch (das Minuszeichen zeigt an, daß sich die Welle in der positiven Richtung k bewegt)

$$e^{-i(\mathfrak{k}\,\mathfrak{r})}\,. \tag{40}$$

Maßgebend für den Abstand gleichphasiger Ebenen in einer beliebigen Richtung $\mathfrak{r}$ ist also, wenn die Welle in der Richtung $\mathfrak{k}$ als ebene Welle fortschreitet, immer das skalare Produkt $(k\,\mathfrak{r})$, also die Projektion von $\mathfrak{r}$ auf $\mathfrak{k}$.

Wir greifen nun ein Spaltelement dy heraus, das in Fig. 246 an der Stelle $x = 5A$, $y = y_0$ liegt. Von ihm wird eine sekundäre Kugelwelle ausgehen, welche in einer Entfernung r, die groß ist gegen die Gitterdimensionen, die Form

$$\frac{1}{r}\,e^{-ik(r + \alpha_0 x + \beta_0 y)}$$

besitzt. Das kommt so zustande: die von einem bestimmten Punkt ausgehende Kugelwelle ist dadurch charakterisiert, daß alle Punkte, die gleiche Entfernung vom Ausgangspunkt haben, auch gleiche Phasen besitzen; die Flächen gleicher Phase sind also Kugeln um den Ausgangspunkt und die Welle ist dergestalt durch

$$\frac{1}{r}\,e^{-ikr}\,. \tag{41}$$

Nun muß man aber bedenken, daß der Punkt infolge der Anregung durch die einfallende Welle einen ganz bestimmten Schwingungszustand besitzt, nämlich den, der aus der Gleichung (37) folgt, wenn man für x, y und z die Werte $x = 5A$, $y = y_0$ und $z = o$ einsetzt, d. i.

$$e^{-ik(\alpha_0 x + \beta_0 y)}\,. \tag{42}$$

Dieser Phasenfaktor kommt noch von der Anregung zu dem obigen Phasenfaktor (41) hinzu, so daß insgesamt die Phase der sekundären Kugelwelle mit dem Ausgangspunkt P durch das Produkt gegeben ist, also durch

$$e^{-ik(r + \alpha_0 x + \beta_0 y)}\,. \tag{43}$$

Wenn der Abstand r, in dem wir die Beugungsfigur beobachten, groß gegen die Abmessungen des Gitters selbst ist, α, β, γ seine Richtungskosinusse sind und R der Abstand des Gittermittelpunktes vom Beobachtungpunkt P ist, so gilt mit hinreichender Näherung

$$r = R - (\alpha\,x + \beta\,y)\,, \tag{44}$$

wobei Glieder höherer Ordnung in x und y vernachlässigt sind [63].

Nehmen wir nun an, die Spaltlänge l sei so groß, daß die Wirkung der Ränder nicht in Betracht gezogen werden braucht, so können wir alle Elemente dy eines herausgegriffenen Striches als gleichwertig auffassen und über y von $-\frac{l}{2}$ bis $+\frac{l}{2}$ integrieren. Wir erhalten dadurch die von einem Spalt des Gitters aus-

gehende Sekundärwelle in der Form

$$\frac{1}{R}\int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} e^{-ik[R-x(\alpha-\alpha_0)-y(\beta-\beta_0)]}\,. \tag{45}$$

Nun haben wir noch über alle vorkommenden x-Werte, also über alle einzelnen Striche des Gitters zu summieren, d. h. wir haben nur diejenigen x-Werte zu nehmen, an welchen

$$x = mA$$

ist, wobei m von $-\frac{p}{2}$ bis $\frac{p}{2}-1$ geht.

Dann sind alle p vorhandenen Gitterspalten mitgezählt. Durch diese Summation erhält man

$$\frac{1}{R}{}^{-ikR}\int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} e^{iky(\beta-\beta_0)}\,dy \sum_{m\,+\frac{p}{2}}^{+\frac{p}{2}-1} e^{imkA(\alpha-\alpha_0)}\,. \tag{46}$$

Der Phasenfaktor der e-Potenz unter dem Summenzeichen ist der Gangunterschied aufeinanderfolgender interferierender Wellen; die Wirkung des einzelnen Spaltes ist in dem Integral enthalten. Die Intensität der Beugungsfigur ist durch einen Ausdruck von der Form

$$\frac{1}{R^2}\,\psi(\alpha,\beta,k)\,\frac{{}^2\sin^2\frac{p}{2}\,k\,A\,(\alpha-\alpha_0)}{\sin^2\frac{1}{2}\,k\,A\,(\alpha-\alpha_0)} \tag{47}$$

gegeben. Es läßt sich also in einem Translationsgitter auch bei Berücksichtigung der Beugungswirkung des einzelnen Spaltes, d. h. bei Berücksichtigung der nichtexakten Kugelform der interferierenden Elementarwellen stets ein Faktor von der Form

$$\frac{\sin^2\frac{p}{2}\,\delta}{\sin^2\frac{1}{2}\,\delta}$$

abspalten, und der Einfluß des einzelnen Beugungszentrums getrennt in einer Funktion Ψ zusammenfassen, eine Tatsache, welche für das Zustandekommen der Kristallinterferenzen von großer Bedeutung ist: durch die Atomform wird niemals die Lage, sondern bloß die Intensität der Interferenzen beeinflußt [64]. Es soll im folgenden ψ nicht nur das obige Integral, sondern überhaupt die Funktion bedeuten, die der Form der Gitter„punkte" Rechnung trägt.

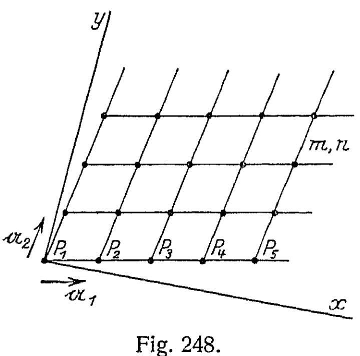


Fig. 248.
Ebenes Gitternetz, das ein Kreuzgitterspektrum entwirft.

Als nächsten Fall betrachten wir ein ebenes Kreuzgitter, welches z. B. durch das in Fig. 248 gezeichnete Netz gegeben ist. Die Vektoren, die das Elementarparallelogramm bilden, seien $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_2$. Irgendein herausgegriffener Punkt (m, n)

hat dann die Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} x &= m\,\mathfrak{a}_{1x} + n\,\mathfrak{a}_{2x}, \qquad & m &= 1,2\ldots p_1 \\ y &= m\,\mathfrak{a}_{1y} + n\,\mathfrak{a}_{2x}, \qquad & n &= 1,2\ldots p_2 \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

wobei m und n die ganzzahligen Indizes des Punktes sind. Wenn die einfallende Welle wiederum die in (37) gegebene Form besitzt, also in der Richtung $\alpha_0\,\beta_0$ als ebene Welle fortschreitet, erhält die Summe in (46) die Gestalt

$$\sum e^{-ik[x(\alpha-\alpha_0)+y(\beta-\beta_0)]}\,. \tag{49}$$

Beugende Punkte befinden sich nur an den Stellen, die durch (48) gegeben sind. Wir setzen daher für x und y diese Werte in (49) ein und erhalten

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{R}\,\psi(\alpha\beta)\,e^{-ikR}\sum\sum e^{ik[m\mathfrak{a}_{1x}(\alpha-\alpha_0)+n\mathfrak{a}_{2x}(\alpha-\alpha_0)+m\mathfrak{a}_{1y}(\beta-\beta_0)+n\mathfrak{a}_{1y}(\beta-\beta_0)]} \\ &= \frac{1}{R}\,\psi(\alpha\beta)\,e^{-ikR}\sum_m\sum_n e^{i(mA_1+nA_2)}\,, \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

wenn zu Abkürzung

$$\begin{aligned} A_1 &= [\mathfrak{a}_{1x}(\alpha-\alpha_0)+\mathfrak{a}_{1y}(\beta-\beta_0)]\,k\,, \\ A_2 &= [\mathfrak{a}_{2x}(\alpha-\alpha_0)+\mathfrak{a}_{2y}(\beta-\beta_0)]\,k \end{aligned}$$

gesetzt wird.

Die Summe ist hier eine doppelte: man hat zunächst bei festgehaltenem m zu summieren über alle n, d. h. man hat zunächst über die Punktreihe $P_1\,P_2\ldots$ aufzusummieren und dann noch die Wirkungen der einzelnen Punktreihen zu addieren. Schreibt man demgemäß auch die Summation getrennt, so erhält man

$$= \frac{1}{R}\,\psi(\alpha\beta)\,e^{-ikR}\sum_m e^{imA_1}\sum_n e^{inA_2}\,. \tag{51}$$

Die Klammerausdrücke in den Exponenten der e-Potenzen sind wiederum die Gangunterschiede aufeinanderfolgender Elementarwellen. Das eine Mal bei der Summierung über die einzelnen Punkte einer Reihe, das andere Mal bei der Summierung der einzelnen Reihen zum ebenen Gitternetz; der Einfluß des einzelnen Punktes geht wieder in die Funktion $\psi(\alpha\beta)$ ein. Die Intensität ist

$$J = \frac{1}{R^2}\,|\psi(\alpha\beta)|^2\,\frac{\sin^2\frac{p_1}{2}A_1}{\sin^2\frac{1}{2}A_1}\cdot\frac{\sin^2\frac{p_2}{2}A_2}{\sin^2\frac{1}{2}A_2}\,. \tag{52}$$

Sie erreicht große Werte nur in den Richtungen, wo

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 2h_1\pi \quad \text{oder} \quad & \mathfrak{a}_{1x}(\alpha-\alpha_0)+\mathfrak{a}_{1y}(\beta-\beta_0) &= h_1\lambda\,, \\ A_2 &= 2h_2\pi & \mathfrak{a}_{2x}(\alpha-\alpha_0)+\mathfrak{a}_{2y}(\beta-\beta_0) &= h_2\lambda \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

ist, dies sind zwei um die Vektoren $\mathfrak{a}_1$ bzw. $\mathfrak{a}_2$ beschriebene Kreiskegel, in deren Schnittpunkt also die Intensität besonders hohe Werte erreicht. Vergegenwärtigen wir uns nochmals die Interferenzkegel eines linearen Gitters, welche schon auf Seite 297 in Fig. 245 dargestellt worden sind, und denken uns zunächst zu dem schon vorhandenen linearen Gitter ein zweites senkrecht hierzu liegendes, so werden wir zwei aufeinander senkrechte Scharen von Kegeln bekommen. Die Dicke jedes Kegelmantels ist hierbei durch die Zahl der auf der zugehörigen Geraden zusammenwirkenden Punkte gegeben und hat die Form der Interferenzkurve Fig. 241. Schneiden sich zwei solche Kegelmäntel, so wird die Intensität in den Schnittpunkten etwa doppelt so groß sein, wenn die Zahl der Punkte der einzelnen linearen Gitter gleich groß ist. Legt man nun zu dem schon vorhandenen linearen Gitter immer mehr senkrechte Punktreihen hinzu, so wird in allen

Richtungen, die den Gleichungen (53) nicht genügen, die Intensität ausgelösch also an allen zwischen den Schnittpunkten der beiden Kegelscharen liegend Stellen und in den Schnittpunkten wird die Intensität immer mehr anwachse da ja in diesen Punkten alle Erregungen mit gleicher Phase zusammenwirke Man erhält also maximale Intensität in den Schnittpunkten (Fig. 249). Die räun liche Form der Intensitätskurve, die durch den Ausdruck (52) gegeben ist, i jetzt nicht mehr eine Funktion einer Variablen α, wie dies bei der Beziehung d linearen Gitters der Fall war, sondern eine Funktion zweier Variablen α und Während sie früher beim Fortschreiten in einer bestimmten Richtung konsta blieb, nämlich dann, wenn man sich auf dem Kegelmantel bewegte, fällt s jetzt sehr rasch ab und zwar in jeder Richtung, in der man sich von dem Pun des Maximums entfernt. Die Intensität läßt sich also hier als Fläche auftrage die ungefähr die in der Fig. 250 gezeichnete Gestalt hat. Sie erreicht in gewisse Punkten (Richtungen) ganz besonders hohe, steil nach allen Seiten rasch a fallende Maxima. Die Fig. 249 zeigt, wie diese Punkte durch den Schnitt d Kegel der linearen Gitter zustande kommen.

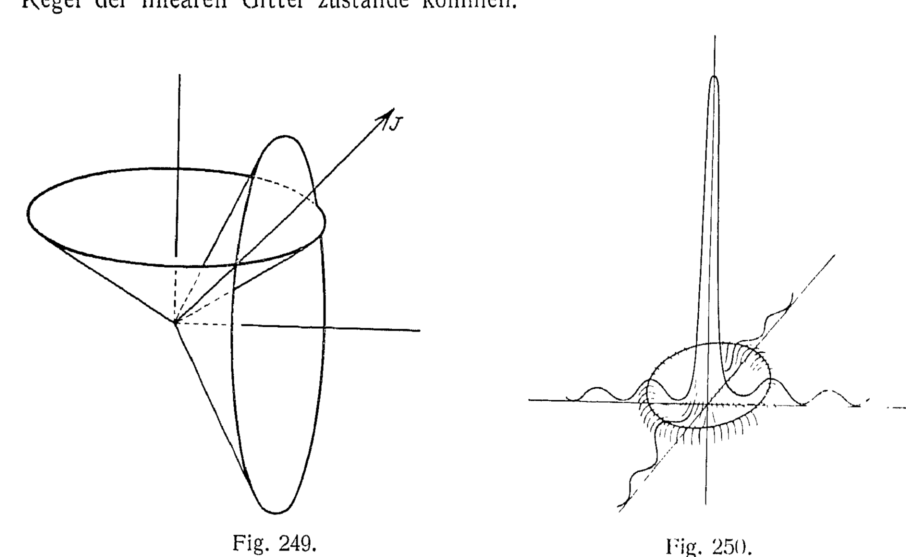


Fig. 249. Fig. 250.

Fig. 249. Interferenzkegel eines Kreuzgitters. Maximale Intensität tritt im Schnittpunk auf, also in der Richtung J.

Fig. 250. Intensitätsmaximum eines Kreuzgitterspektrums.

Man kann diese Tatsache sich anschaulich machen, wenn man folgende sehr leicht anzustellenden Versuch durchführt. Man betrachtet durch ein kleine Stückchen feinen regelmäßig gewebten Stoffes (am besten ist ein feines Plankton netz) eine entfernte punktförmige Lichtquelle, z. B. eine Bogenlampe. Ma sieht dann eine Figur, welche sehr ähnlich der in Fig. 251 gezeichneten aussieht Neben der ursprünglichen Lichtquelle, welche als Primärstrahl — Interferenz 0 0 — sichtbar ist, erscheinen zahlreiche Beugungsbilder, die um so weiter vom Mittel punkt entfernt sind, je enger die Maschenweite des beugenden Netzes ist. Be aufmerksamer Beobachtung wird man auch finden, daß das weiße Licht de verwendeten Lampe in den verschiedenen abgebeugten Punkten spektral zerleg ist. Jedes Bild der Lichtquelle, das dieselbe Form wie diese hat, ist zu einen kleinen Strich auseinandergezogen, dessen inneres Ende blau, und dessen äußere Rand rot erscheint. Den Grund dafür sieht man sofort aus den Gleichungen (53)

Für eine bestimmte Längenwelle λ des Spektrums haben die Zahlen h_1 un h_2 bestimmte Werte; sie geben die „Ordnung" des gerade betrachteten Spektrums

an; a_1 und a_2 sind nur von der Maschenweite des verwendeten Gewebes abhängig, also auch fest gegeben; ebenso $\alpha_0\,\beta_0$, welche ja die Richtung des einfallenden Strahles festlegen; veränderlich sind nur α und β. Man sieht nun sofort, daß mit wachsendem λ, also beim Fortschreiten im Spektrum nach der langwelligen Seite α und β immer größer werden müssen, d. h. die kurzen Wellen des Spektrums werden näher an den Durchstoßpunkt abgebeugt, als die langen. Es rücken die Interferenzkegel der linearen Gitter mit zunehmender Wellenlänge immer mehr von der Achse des Kegels ab: die Schnittpunkte (Fig. 249) der roten Interferenzkegel liegen weiter außen als die der violetten.

Es gibt für das Licht jeder Wellenlänge ein Spektrum der Ordnung $(h_1\,h_2)$, sofern überhaupt Interferenz der betreffenden Wellenlänge an den linearen Gittern erfolgen kann, sofern also

$$\lambda < a_1$$

bzw.

$$\lambda < a_2 \quad \text{ist.}$$

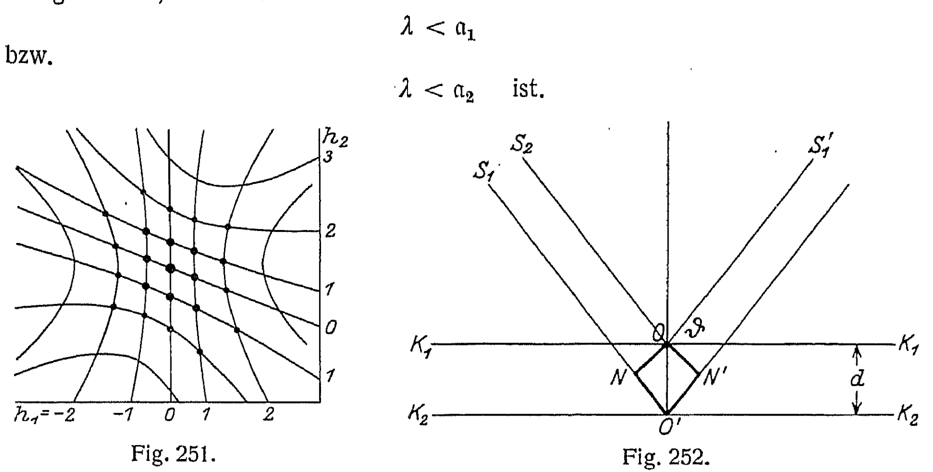


Fig. 251. Fig. 252.

Fig. 251. Kreuzgitterspektrum: Jeder Punkt ist durch zwei Indizes $h_1\,h_2$ charakterisiert.
Fig. 252. Übereinanderschichtung von Kreuzgittern zum Raumgitter.

Den dreidimensionalen Fall der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter kann man sich in verschiedener Weise aus den bisher besprochenen einfacheren Fällen aufgebaut denken. Man kann die dreidimensionale Mannigfaltigkeit erhalten durch Übereinanderschichtung unendlich vieler Kreuzgitter und sich fragen, wie hierdurch die Interferenzfigur eines einzigen Kreuzgitters beeinflußt wird. Betrachten wir den in Fig. 252 gezeichneten Fall! Das Kreuzgitter $K_1\,K_1$ wird mit einer monochromatischen Welle aus der Richtung $S_2\,O$ bestrahlt. Die Richtungen, in denen besonders starke abgebeugte Intensität auftritt, werden durch die beiden Gleichungen

$$a_1\,(\alpha - \alpha_0) = h_1\,\lambda\,,$$
$$a_2\,(\beta - \beta_0) = h_2\,\lambda$$

bestimmt; eine davon, und zwar diejenige, die das Gesetz Einfallswinkel gleich Reflexionswinkel erfüllt, ist in der Fig. 252 als $O\,S_1'$ eingezeichnet. Legt man nun hinter dieses Kreuzgitter ein zweites kongruentes Gitter im Abstande d, so wird dieses in denselben Richtungen seine Interferenzmaxima besitzen, so daß in einem bestimmten, sehr weit entfernten Beobachtungspunkt P die von den beiden Kreuzgittern ausgehenden sekundären Wellen, die bereits durch Summierung der Wirkungen aller einzelnen Kreuzgitterpunkte erhalten worden sind, sich einfach überlagern. Für das Ergebnis dieser Überlagerung wird einzig der Gangunterschied $NO'N'$ maßgebend sein, mit welchem diese beiden von den Kreuzgittern K_1 und K_2 kommenden Erregungen im Punkt P eintreffen. Immer dann, und nur dann, wenn dieser Gangunterschied gerade eine oder mehrere ganze

Wellenlängen der einfallenden Strahlung ausmacht, wird Verstärkung im Punkt eintreten. In allen anderen Fällen werden sich die von den beiden bzw. von d vielen hintereinander gelegten Kreuzgittern herrührenden Erregungen im Mitt aufheben, so daß überhaupt keine besonders intensive Interferenzerscheinu zustande kommt. Die Gleichung, welche gemäß Fig. 252 dafür maßgebend is daß sich in der Richtung ϑ die Spektren der einzelnen Kreuzgitter mit günstigst Phase überlagern und eine maximale Intensität hervorbringen, ist

$$2\, d \sin \vartheta = n \lambda . \qquad (5$$

Sie stimmt überein mit der auf Seite 119 abgeleiteten BRAGGschen Reflexion bedingung. Aus ihr geht unmittelbar hervor, daß nur unter ganz bestimmt Verhältnissen überhaupt Reflexion an einem Raumgitter zustande kommen kan Läßt man einen Strahl von der Wellenlänge λ unter einen beliebigen Wink [in (53) durch $\alpha_0\, \beta_0$, in (54) durch ϑ festgelegt], gegen den Kristall fallen, so werde sich im allgemeinen die von den einzelnen Netzebenen stammenden Kreuzgitte spektren vernichtet, weil die für ihr günstiges Zusammenwirken notwendi Bedingung (54) nicht erfüllt sein wird, nur dann, wenn man den Einfallswink des Strahles richtig wählt, nämlich so, daß er mit λ und d in die Gleichung (5 hineinpaßt, verstärken sich die Wirkungen aller Netzebenen in einer Richtur und es tritt „Reflexion" ein.

Man kann auch noch auf eine andere Weise erreichen, daß die Gleichung (5 für eine bestimmte festgehaltene Richtung und für einen bestimmten vo liegenden Kristall erfüllt sein muß, nämlich dann, wenn man nicht eine mon chromatische Welle, sondern Licht von sehr vielen Wellenlängen einfallen läß Ein solches steht aber (vgl. S. 5) im Bremsstrahlspektrum tatsächlich zur Ve fügung. Denkt man also in Fig. 252 als einfallenden Strahl S_2O nicht mon chromatisches, sondern weißes Röntgenlicht von kontinuierlich variabler Welle länge, so tritt auf alle Fälle Reflexion ein und zwar wird von dem Krista aus dem kontinuierlichen Spektrum diejenige Wellenlänge herausreflektier welche mit dem gewählten Winkel ϑ und mit dem Netzebenenabstand d di Gleichung (54) erfüllt.

Man kann sich das Raumgitter auch in drei lineare Gitter nach drei ve schiedenen Richtungen zerlegt denken, die als Achsenrichtungen $\mathfrak{a}_1\, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ gewähl werden mögen. Für alle drei Richtungen muß die Interferenzbedingung für da lineare Gitter gelten und sie müssen alle drei gemeinsam erfüllt sein, wenn sic die Wirkungen der drei linearen Gitter in bestimmten Richtungen verstärken sol Nennt man $\alpha_0\, \beta_0\, \gamma_0$ die Richtungskosinusse des einfallenden Strahles und bezeichn man mit $\alpha\, \beta\, \gamma$ die Richtungskosinusse der Richtung, in der man beobachte so wird in denjenigen Richtungen besonders stark Intensität angehäuft sei für welche die drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{a}_1 (\alpha - \alpha_0) &= h_1 \lambda , \\ \mathfrak{a}_2 (\beta - \beta_0) &= h_2 \lambda , \quad \text{LAUEsche Gleichungen} \\ \mathfrak{a}_3 (\gamma - \gamma_0) &= h_3 \lambda \end{aligned}\right\} \quad (55$$

gelten, wobei $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ die Identitätsperioden auf den drei Achsenrichtunge bedeuten. Die Bedingungsgleichungen für das Kreuzgitter sind also hier um ein dritte Gleichung von derselben Bauart vermehrt worden. Diese Bedingung stell ebenso wie die beiden anderen für jeden Wert von h_3 einen Kreiskegel dar, de die Richtung $\mathfrak{a}_3$ zur Achse hat. Auf dem Schirm der Fig. 245 bilden dies Kreiskegel im allgemeinen Ellipsen, die in Kreise übergehen, wenn man di Richtung $\mathfrak{a}_3$ senkrecht zum Schirm annimmt, wie dies in Fig. 253 getan ist.

Auf die Verhältnisse dieser Figur übertragen, besagen die Gleichungen (55) Besonders große Intensität kann nur auftreten, wenn die Punkte des Kreuz gitterspektrums gleichzeitig auf einem der Kreise liegen, welche die geometrisch

Darstellung der dritten Bedingungsgleichung sind. Läßt man einfarbiges Licht in bestimmter Richtung einfallen, so gehen von den einzelnen Netzebenen Kreuzgitterspektren in ganz bestimmten Richtungen aus und es ist sehr unwahrscheinlich, daß diese Richtungen gleichzeitig auf den Kegeln $a_3(\gamma - \gamma_0) = h_3 \lambda$ liegen.

Es werden also durch Hintereinanderschaltung vieler Netzebenen die Kreuzgitterspektren der einzelnen Ebenen meist ausgelöscht werden. Nur dann, wenn eine ganz bestimmte Wellenlänge einfällt, oder dann, wenn man so viele Wellenlängen gleichzeitig einfallen läßt, daß auch diese bestimmte darunter ist, werden sich die Kreuzgitterspektren im günstigsten Sinne überlagern, d. h. es werden in Fig. 253 die Schnittpunkte der Hyperbeln gleichzeitig auf den Kreisen liegen.

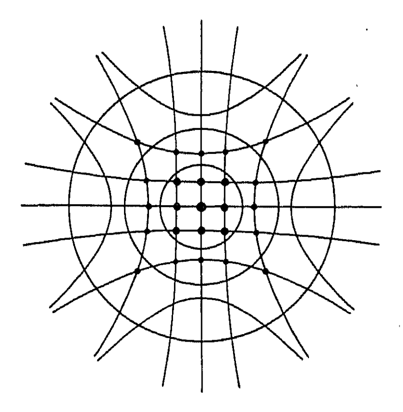


Fig. 253.
Spektrum eines Raumgitters.

Daß beim Einfallen von weißem Röntgenlicht diese Bedingung tatsächlich mit größerer Wahrscheinlichkeit erfüllt ist, kann man so einsehen: Wenn man nicht eine, sondern mehrere Wellenlängen einfallen läßt, besteht das einzelne Kreuzgitterspektrum nicht aus einem Punkte, sondern aus einem gewissen Bereich. Denn es kam ja dadurch zustande, daß sich zwei von linearen Gittern herrührende Interferenzkegelmäntel überschneiden. Diese Kegel besitzen im Falle mehrfarbigen Lichtes eine gewisse durch den Spektralbereich gegebene Dicke. Das Spektrum des linearen Gitters ist also nicht mehr ein Kegelmantel, sondern der zwischen zwei Kegelmänteln liegende Raum (Fig. 254), wobei die beiden Begrenzungsmäntel der kürzesten und längsten im eingestrahlten Licht vorhandenen Wellenlänge entsprechen. Beim Schnitt derartiger doppelter Kegelmäntel entstehen nicht scharfe Schnittpunkte, sondern Schnittbereiche, wie dies aus Fig. 255 hervorgeht.

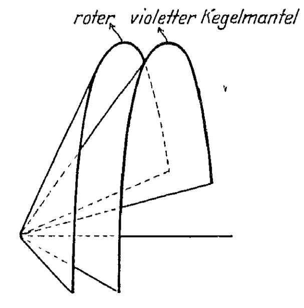


Fig. 254.
Interferenzkegelmäntel eines linearen Gitters bei Bestrahlung mit mehrfarbigem Licht.

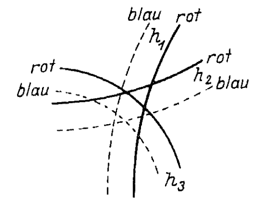


Fig. 255.
Schnittbereiche mehrfarbiger Interferenzkegelmäntel. (Nach P. P. Ewald).

In diesen Schnittbereichen kommen verschiedenen Schnittpunkten verschiedene Wellenlängen zu. Ebenso werden auch die Kreise der Fig. 253 zu Kreisringen verbreitert, deren innere Kanten der kürzesten und deren äußere Kanten der längsten vorhandenen Wellenlänge entspricht. Unter diesen Verhältnissen kommt es dann für irgendein vorhandenes λ zur Überdeckung der drei Bereiche; für diese und nur für diese Farbe verstärken sich die Wirkungen aller Kreuzgitterspektren und diese Wellenlänge ist es, die als Interferenzstrahl bemerkbar wird. Um diese Aussonderung einer bestimmten Wellenlänge durch ein Raumgitter zu verstehen, kann man auch direkt an die Gleichungen (55) anknüpfen.

Wir fragen uns: In welchen Richtungen $\alpha\beta\gamma$ verläßt unter gegebenen Umständen (gegebenes $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, $\mathfrak{s}_0$ und λ) ein Interferenzstrahl den Kristall? Di Antwort lautet: Man berechne die Werte von $\alpha\beta\gamma$ aus den Gleichungen (55) Nun besteht aber zwischen $\alpha\beta\gamma$ eine rein geometrische Beziehung, nämlich i einem rechtwinkeligen Koordinatensystem die Gleichung

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1\,, \tag{56}$$

so daß wir zur Berechnung von drei Größen vier Gleichungen zur Verfügun haben. Die Lösung dieses überbestimmten Systems kann nur dann gelinger wenn durch geeignete Wahl einer der gegebenen Größen dafür gesorgt wird, da die vier Gleichungen überhaupt gleichzeitig erfüllt sein können. Dies kann ma bei gegebenem Kristall durch geeignete Wahl von λ oder durch geeignete Wal von $\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0$ erreichen. Nur wenn experimentell dafür gesorgt wird, daß ent weder λ oder ϑ (bzw. $\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0$) einen gewissen Wertvorrat besitzen, müssen über haupt Interferenzerscheinungen von merklicher Intensität zwangsweise zustand kommen. Die erstere Möglichkeit (variables λ = weißes Röntgenlicht) wird be der Entstehung der LAUEschen Diagramme, die zweite (variables ϑ = gedrehte Kristall) bei der Entstehung der monochromatischen Dreh- und Pulverdiagramm ausgenutzt. Im letzteren Falle ergeben sich wiederum zwei Möglichkeiter eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von ϑ-Werten zu erreichen. Man kan erstens einen einzelnen Kristall vor dem monochromatischen Parallelstrah drehen, dann werden in zeitlicher Aufeinanderfolge sämtliche mögliche Werte für ϑ durchlaufen; unter ihnen wird auch der für die Reflexion günstig sein (BRAGGsche Drehkristallmethode). Oder man kann ein Kristallpulver nehmer das aus so vielen Einzelindividuen besteht, daß in ihnen gleichzeitig räum lich nebeneinander alle möglichen Orientierungen der Kriställchen und hier durch alle möglichen Einfallswinkel realisiert sind (Pulvermethode von DEBYE SCHERRER und HULL) [65].

Schließlich kann man bei der Berechnung der Beugungseffekte eines Raum gitters auch auf eine einfache geometrische Anschauung verzichten und direkt di von den einzelnen Gitterpunkten ausgehenden elementaren Kugelwellen unter Be rücksichtigung ihrer Phasenbezeichnungen summieren. Dieses Vorgehen, das ein Erweiterung der Gleichung (25) auf den dreidimensionalen Fall darstellt, wurd von M. v. LAUE bereits bei der ersten Berechnung der Interferenzerscheinunge gewählt [66].

Es besitzt den Vorzug, daß man neben den Werten von α, β, γ, durch di die Lage des Interferenzfleckes bestimmt wird, auch gleichzeitig etwas übe die zu erwartenden Intensitäten erfährt.

Wir denken uns ein einfaches rhombisches Translationsgitter von Atome gegeben durch

$$\mathfrak{r}_{m_1 m_2 m_3} = m_1\,\mathfrak{a}_1 + m_2\,\mathfrak{a}_2 + m_3\,\mathfrak{a}_3\,, \tag{57}$$

die Koordinaten des „Mittelpunktes" des Atoms mit den Indizes m_1, m_2, m sind dann

$$\left.\begin{aligned} x &= m_1\,\mathfrak{a}_1; \quad & m_1 &= 1, 2 \ldots . 2M_1\,,\\ y &= m_2\,\mathfrak{a}_2; \quad & m_2 &= 1, 2 \ldots . 2M_2\,,\\ z &= m_3\,\mathfrak{a}_3; \quad & m_3 &= 1, 2 \ldots . 2M_3\,. \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

Die drei Größen M_1, M_2 und M_3 mögen von derselben Größenordnung sein; da bedeutet, daß der Kristall nicht zu sehr von der Würfelform abweichen sol Bestrahlt man ein derartiges Gitter mit einer ebenen sinusförmigen Welle, s wird jedes Atom Ausgangspunkt einer sekundären Kugelwelle, die sich in größere Entfernung r vom Kristall durch

$$\psi \cdot \frac{1}{r}\, e^{-ikr} \tag{59}$$

darstellen läßt. Die Funktion ψ entspricht der in Gleichung (47) eingeführten Beugungsfunktion des einzelnen Atoms und trägt der Tatsache Rechnung, daß die sekundären Elementarwellen durch intraatomare Interferenz bereits eine gewisse von der einfachen Kugelform abweichende Struktur besitzen können. Wären die Atome gegen die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ebenso klein, wie gegen die des Lichtes, so könnte man das Atom unabhängig von seinem Bau einfach als Dipol betrachten; in diesem Fall würde ψ bei linearpolarisierter Primärstrahlung entweder konstant oder proportional zu $\cos^2 2\vartheta$ sein, während es bei unpolarisierter Primärstrahlung den Wert

$$\psi = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$

(wobei unter ϑ jetzt stets der BRAGGsche Glanzwinkel gemeint ist) annimmt. Da aber der mittlere Durchmesser der Atome von derselben Größenordnung ist, wie die häufig verwendeten Wellenlängen (etwa 0,5—2 Å), schien es v. LAUE zweckmäßig zu sein, durch das Einführen dieses Faktors von vornherein die Möglichkeit eines Einflusses der Atomstruktur auf die Interferenzintensitäten anzudeuten.

Bei der Superposition der von den Punkten des Gitters (58) ausgehenden sekundären Kugelwellen (59) hat man noch zu bedenken, daß die einzelnen Gitterpunkte zu verschiedenen Zeiten von der einfallenden Welle getroffen werden, man hat also noch die Phase der Anregung zu berücksichtigen. Wenn die anregende Schwingung als ebene sinusförmige (monochromatische) Welle in der Richtung $\alpha_0\ \beta_0\ \gamma_0$ fortschreitet, so ist sie nach Gleichung (38) durch

$$e^{-ik(x\alpha_0 + y\beta_0 + z\gamma_0)} \tag{60}$$

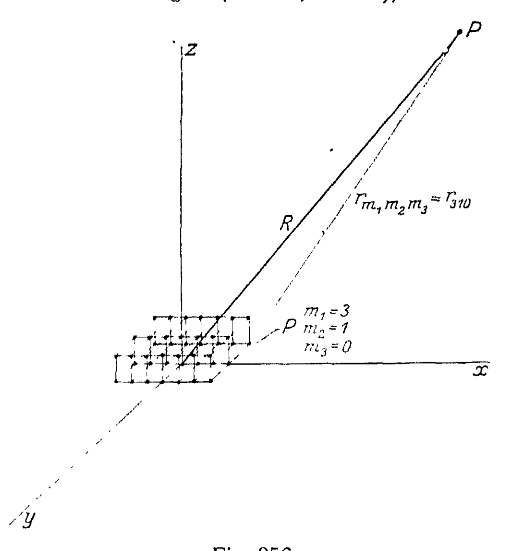


Fig. 256.
Der Abstand R des Aufpunktes P muß groß sein gegen die Gitterdimensionen.

gegeben. Für jeden Gitterpunkt m_1, m_2, m_3 hat man nun das Produkt aus (59) und (60) zu bilden und diese Produkte über alle gemäß (58) vorkommenden Gitterpunkte zu summieren; zu berechnen ist also die Summe

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{m_3} \psi \frac{1}{r}\, e^{-ik(r + \alpha_0 x + \beta_0 y + \gamma_0 z)}\,. \tag{61}$$

r ist hierbei der Abstand des gerade herausgegriffenen Gitterpunktes $m_1\, m_2\, m_3$ vom Beobachtungspunkt P, ist also für jeden Gitterpunkt verschieden. Um die Summation (61) wirklich ausführen zu können, muß man die $r_{m_1 m_2 m_3}$ explizit als Funktionen von x, y und z ausgedrückt haben. Im allgemeinen werden die $r_{m_1 m_2 m_3}$ wegen des pythagoräischen Lehrsatzes quadratische Funktionen von x, y, z sein; man erhält dann im Exponenten der e-Potenz von (61) neben den linearen Gliedern auch quadratische (FRESNELsche Beugungserscheinung).

Wenn man sich aber nur für das Ergebnis der Überlagerung in einem Punkt P (Fig. 256) interessiert, dessen Abstand R vom Kristall groß ist gegen die Abmessungen des letzteren, also groß ist gegen $M_1\, a_1$, $M_2\, a_2$ und $M_3\, a_3$, so kann man in erster Näherung setzen

$$\left.\begin{aligned} r_{m_1 m_2 m_3} &= R - (\alpha\, x_{m_1 m_2 m_3} + \beta\, y_{m_1 m_2 m_3} + \gamma\, z_{m_1 m_2 m_3})\,, \\ &= R - (\alpha\, m_1\, \mathfrak{a}_1 + \beta\, m_2\, \mathfrak{a}_2 + \gamma\, m_3\, \mathfrak{a}_3)\,; \end{aligned}\right\} \quad (6$$

R ist hierbei der Abstand des Koordinatenanfangspunktes vom Aufpunkt P $\alpha\beta\gamma$ geben die Richtung von R an; den Ausdruck $\frac{1}{r}$ kann man dann in derselbe Näherung durch $\frac{1}{R}$ ersetzen, während man als Argument in die Richtung funktion ψ die Werte $\alpha\beta\gamma$ eingehen läßt. Dieser Behandlung des Problems (a FRAUNHOFERsche Beugungserscheinung) entspricht es, wenn man die Beugung erscheinung in einer solchen Entfernung beobachtet, daß sich die elementare Kugelwellen, die von den einzelnen Atomen herkommen, bereits weitgehend z einer ebenen Wellenfront geglättet haben. (61) geht dann über in

$$\left.\begin{aligned} &\psi(\alpha\beta)\,\frac{1}{R}\,e^{-ikR}\sum\sum\sum e^{ik[x(\alpha-\alpha_0)+y(\beta-\beta_0)+z(\gamma-\gamma_0)]} \\ &= \psi(\alpha\beta)\,\frac{1}{R}\,e^{-ikR}\sum\sum\sum e^{ik(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)}\,, \end{aligned}\right\} \quad (6$$

wobei zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= k\, a_1\,(\alpha - \alpha_0)\,, \\ A_2 &= k\, a_2\,(\beta - \beta_0)\,, \\ A_3 &= k\, a_3\,(\gamma - \gamma_0) \end{aligned}\right\} \quad (6$$

gesetzt ist. In (63) ist eine dreifache Summe auszuführen: zunächst bei fes gehaltenem m_2 und m_3 über alle m_1, d. h. über alle Punkte eines linearen Gitter dann bei festgehaltenem m_3 über alle m_2, d. h. es werden die linearen Gitter z einer Netzebene zusammengefaßt; endlich werden alle m_3-Netzebenen zum Raum gitter aufsummiert. Im Exponenten der e-Potenz von (63) stehen wiederum d Wegdifferenzen zwischen je zweier interferierenden Wellen projiziert auf die Norma des Reflexionsvorganges, gemessen in λ, das sind also die Phasendifferenzen zweier vorkommender Elementarwellen. Bei der Durchführung dieser Summati ergibt sich als Erweiterung der Formel (35) für die Intensität

$$J = \frac{|\psi|^2}{R^2}\;\frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1}\;\frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2}\cdot\frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}\,, \quad (6$$

wenn man annimmt, daß der betrachtete Kristall ein würfelähnliches Parall epiped mit den Kantenlängen

$$2M_1\,\mathfrak{a}_1\,,\quad 2M_2\,\mathfrak{a}_2\,,\quad 2M_3\,\mathfrak{a}_3$$

ist. Durch diese Gleichung ist J als Funktion von $\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0$, k und $\alpha\,\beta\,\gamma$ gegebe wenn man ein bestimmtes Kristallgitter (bestimmte $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$) zugrunde legt.

Betrachtet man zunächst die Lage der Maxima dieser Funktion, so si sie durch

$$\left.\begin{aligned} a_1\,(\alpha - \alpha_0) &= h_1\,\lambda\,, \\ a_2\,(\beta - \beta_0) &= h_2\,\lambda\,, \\ a_3\,(\gamma - \gamma_0) &= h_3\,\lambda \end{aligned}\right\} \quad (6$$

gegeben; das sind genau die Gleichungen (55), zu denen die früher angewende Betrachtungsweise geführt hatte. Die ganzen Zahlen h_1, h_2, h_3 bilden die Ken ziffern des Interferenzstrahles; macht man sie durch Kürzen teilerfremd, geben sie direkt die Indizes derjenigen Netzebene, an welcher i BRAGGschen Sinne „Reflexion" erfolgt.

Um das einzusehen, bringen wir die Gleichungen (66) zunächst in ei vektorielle Form: Durch die Größen $\alpha_0\,\beta_0\,\gamma_0$ ist eine bestimmte Richtung — (

des einfallenden Strahles — gegeben, welche man durch einen Einheitsvektor $\mathfrak{s}_0$ festlegen kann; ebenso bestimmen die drei Richtungskosinusse $\alpha\,\beta\,\gamma$ die Richtung der Beobachtung — wir wollen sie durch den Vektor $\mathfrak{s}$ charakterisieren. Dann sind aber die drei Größen

$$(\alpha - \alpha_0),$$
$$(\beta - \beta_0),$$
$$(\gamma - \gamma_0)$$

nichts anderes als die Komponenten des Vektors $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$. Hat man die Vektoren $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}$ gegeben (z. B. in Fig. 257), so ist

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h} \qquad (67)$$

ihre vektorielle Differenz, ein Vektor, dessen Richtung die Normale der reflektierenden Netzebene angibt. Der Lichtweg, den eine an dem Atom C gestreute Welle (Fig. 258) mehr zurücklegen muß als eine an dem Atom O gestreute, ist aber direkt gegeben durch:

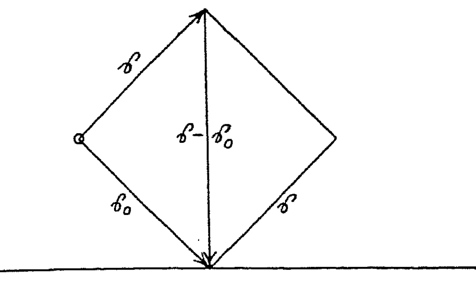


Fig. 257.
Definition des Vektors $\mathfrak{h}$ als $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$.

$$OA - BC,$$

d. i. Projektion von $\mathfrak{a}_1$ auf $\mathfrak{s}$ minus Projektion von $\mathfrak{a}_1$ auf $\mathfrak{s}_0$, also

$$(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = (\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{h}).$$

Dasselbe gilt auch für die beiden anderen Richtungen

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) &= (\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{h}) = h_1\lambda,\\(\mathfrak{a}_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) &= (\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{h}) = h_2\lambda,\\(\mathfrak{a}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) &= (\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{h}) = h_3\lambda.\end{aligned}\right\} \qquad (68)$$

Diese drei Gleichungen besagen dasselbe wie das Gleichungstripel (66); sie lassen sich in eine einzige Vektorgleichung zusammenfassen, wenn man sie der Reihe nach mit den Grundvektoren der reziproken Gitter $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$ und $\mathfrak{b}_3$ multipliziert und addiert; es stehen dann auf den linken Seiten die Projektionen von $(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)$ auf die drei Achsenrichtungen, da die Ausdrücke $(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{b}_1)$, $(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{b}_2)$, $(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{b}_3)$ gleich dem Volumen der Basiszelle sind, das hier gleich Eins gesetzt werde. Die Summe dieser 3 Projektionen ist der Vektor $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$. Auf der rechten Seite steht dann die Summe von $h_1\,\mathfrak{b}_1$, $h_2\,\mathfrak{b}_2$ und $h_3\,\mathfrak{b}_3$ multipliziert mit der Wellenlänge λ. Man erhält

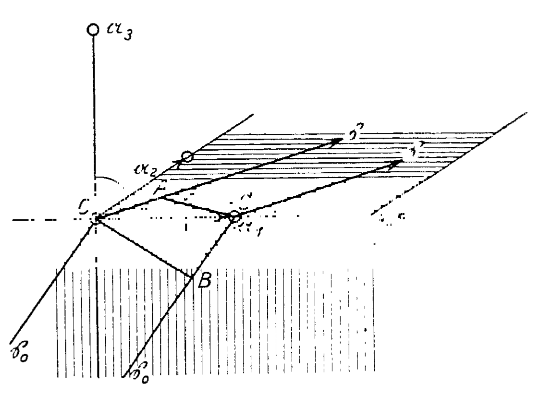


Fig. 258.
Die Wegdifferenz der beiden von O und von C in Richtung $\mathfrak{s}$ gebeugten Wellen ist $OA - BC$.

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda\,(h_1\,\mathfrak{b}_1 + h_2\,\mathfrak{b}_2 + h_3\,\mathfrak{b}_3). \qquad (69)$$

Der Klammerausdruck rechts ist aber nach Gleichung (14) auf S. 275 derjenige Normalenvektor $\mathfrak{n}_{h_1 h_2 h_3}$ im reziproken Gitter, der zum Punkt $h_1\,h_2\,h_3$ führt; macht

man die Zahlen $h_1 h_2 h_3$ durch Kürzen teilerfremd, so ist $\mathfrak{n}_{h_1 h_2 h_3}$ reziprok dem Netzebenenabstand $d_{h_1 h_2 h_3}$ der Netzebenen $(h_1^* \, h_2^* \, h_3^*)$ im Ausgangsgitter:

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda \, \mathfrak{n}_{h_1 h_2 h_3} . \tag{70}$$

Diese Gleichung enthält dieselbe Aussage wie (66); gibt also an, in welchen Richtungen die Maxima der abgebeugten Intensität liegen; sie ist auch mit dem Braggschen Reflexionsgesetz identisch, denn wenn man den Ablenkungswinkel zwischen $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ mit $\chi = 2\vartheta$ bezeichnet, so ist nach Fig. 259

$$|\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0| = 2 \, |\mathfrak{s}| \sin \vartheta .$$

Da der Betrag des Einheitsvektors $\mathfrak{s}$,

$$|\mathfrak{s}| = 1$$

ist, gilt

$$|\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0| = 2 \sin \vartheta .$$

Andererseits ist der Betrag des Vektors $|\mathfrak{n}_{h_1 h_2 h_3}|$ umgekehrt proportional dem Netzebenenabstand d

$$|\mathfrak{n}_{h_1 h_2 h_3}| = \frac{n}{d} ,$$

wobei n ein ganzzahliger Proportionalitätsfaktor ist; also geht (70) über in das Braggsche Reflexionsgesetz

$$2 \sin \vartheta = \frac{n \lambda}{d} . \tag{71}$$

Der Unterschied zwischen der rein geometrischen Braggschen Betrachtungsweise der „Reflexion an Netzebenen" und der von Laue gewählten allgemeinen (kinematischen) Auffassung vom Zustandekommen der Kristallinterferenzen, liegt in der Summationsfolge.

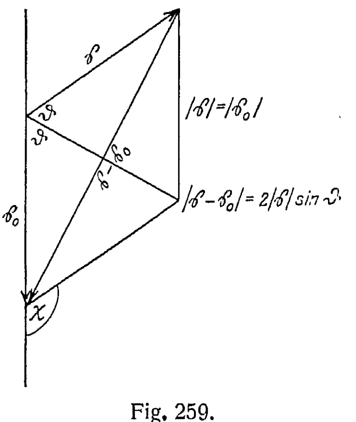


Fig. 259.
Es ist $|\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0| = 2 \, |\mathfrak{s}| \sin \vartheta$.

Bei Bragg werden von vornherein die Atome zu Netzebenen zusammengefaßt; es wird zunächst berücksichtigt, was alle Atome einer Netzebene zu einem bestimmten Strahl — dem reflektierten — beitragen und dann wird über alle Netzebenen summiert. Man erhält hierbei nur Auskunft über die Richtungen $\mathfrak{s}$, in denen sich die Beiträge der einzelnen Netzebenen verstärken; was dazwischen geschieht, bleibt unbekannt; man erfährt also nichts über die gesamte räumliche Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung und nichts über die Intensität.

Bei Laue werden mit einem Schlage die Wirkungen aller Atome in der dreifachen Summe (63) zusammengefaßt. Hierbei bekommt man eine ausführlichere Übersicht über die räumliche Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung: man erhält J als Funktion der den ganzen Vorgang bestimmenden Größen:

$(\alpha_0 \, \beta_0 \, \gamma_0) = \mathfrak{s}_0$ Einfallender Strahl,

$(\alpha \, \beta \, \gamma) = \mathfrak{s}$ Beobachtungsrichtung,

$\mathfrak{a}_1 \, \mathfrak{a}_2 \, \mathfrak{a}_3$ Kristallgittervektoren,

$k = \dfrac{2\pi}{\lambda}$ $\lambda =$ Wellenlänge des Röntgenlichtes.

Die Form dieser Funktion J zeigt, daß sie an bestimmten Stellen $\alpha\beta\gamma$ (also in bestimmten Richtungen $\mathfrak{s}$) scharfe Maxima besitzt; es sind diejenigen Richtungen, die auch bei der BRAGGschen Betrachtungsweise herauskommen. Darüber hinaus gibt aber (65) auch noch Aufschluß über die Form der Intensitätsverteilungskurve im und in der Umgebung des Maximums, also über die Breite der Interferenzstreifen und über ihre Gesamtintensität.

Der dreifache Sinusquadratquotient in (65) entspricht dem einfachen Sinusquadratquotienten in (35) und bestimmt wie dieser die Form der Intensitätsverteilungskurve; in der Nähe eines Maximums sieht sie etwa so aus, wie es in Fig. 250 dargestellt ist. Die Ordinate des Maximums ist proportional zu

$$(2M_1,\ 2M_2,\ 2M_3)^2 = 64 M_1^2 M_2^2 M_3^2 = N^2\,, \tag{67}$$

d. h. proportional dem Quadrat der Zahl der bestrahlten Atome; die Halbwertsbreite ist umgekehrt proportional N und die Fläche des Maximums direkt proportional N. Genau wie bei der Diskussion der Kurve Fig. 241 b ergibt sich auch hier, daß die Ordinate im Maximum des Interferenzstrahles unabhängig von den Kennziffern $h_1 h_2 h_3$ ist, so wie sie dort unabhängig von der Ordnung n der Beugungserscheinung war, denn wenn die Wirkungen aller Atome genau gleichphasig sich überlagern, kommt immer dieselbe Interferenzintensität heraus. Es ändert sich aber bei Veränderung von $h_1 h_2 h_3$ der durch $\alpha\beta\gamma$ gegebene Ablenkungswinkel des abgebeugten Strahles und mit ihm die Halbwertsbreite der Intensitätskurve — im Winkelmaß gemessen: Bei genau richtigem Zusammenwirken aller Einzelerregungen kommt zwar immer dieselbe maximale Intensität heraus, aber bei etwas gestörter Harmonie (also knapp neben dem Maximum) fällt unter größeren Ablenkungswinkeln die Intensität rascher ab als unter kleinen: die Halbwertsbreite wird schmäler, das Auflösungsvermögen größer und die gesamte in dem Intensitätsberg aufgehäufte Energie nimmt ab. Man kann auch sagen: Höhere Ordnungen reagieren empfindlicher auf Anregungsfehler als niedrige, weil gleiche Gangunterschiede (in Zentimeter gemessen) in beiden Fällen verschiedene Phasendifferenzen zur Folge haben und daher verschieden auf das Summationsergebnis einwirken.

Da z. B. in einem Diamanten von 1 mm^3 Volumen die Zahl der zusammenwirkenden Atome von der Größenordnung 10^{20} ist, wäre die Breite der Interferenzfigur von der Größenordnung 10^{-20} oder, im Winkelmaß gemessen, etwa 10^{-13} Bogensekunden. Man ist also sicher nicht in der Lage, den Verlauf der Intensitätsverteilungskurve etwa ionometrisch durchzumessen, sondern wird auch bei Verwendung der allerfeinsten Spalte stets die gesamte im Maximum aufgehäufte Intensität messen, welche proportional N ist und mit wachsendem Ablenkungswinkel abnimmt.

Dieses große Auflösungsvermögen muß aber auch noch Bedenken erregen, wenn man die durch Gleichung (65) gegebene Intensität mit der experimentell gefundenen vergleicht. Denn bei der Ableitung der Formel wurde vorausgesetzt, daß der einfallende Strahl eine ebene sinusförmige Welle sei, die in einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}_0$ fortschreitet. Wenn diese Richtung mathematisch exakt eingehalten wird, hat die abgebeugte Intensität in einer ganz bestimmten (ebenfalls sehr exakt) einzuhaltenden Richtung $\alpha\beta\gamma$ ihren Maximalwert; ändert man nun die Richtung des einfallenden Strahles ganz wenig (um nur 10^{-13} Bogensekunden), so wird auch dieser Strahl noch reflektiert, allerdings mit einer wesentlich schlechteren Ausbeute (Fig. 260). Nun ist es experimentell nicht möglich, den einfallenden Strahl bis auf 10^{-13} Sekunden parallel zu machen, sondern man hat stets neben dem wirklich optimal reflektierten Strahl 1 ein ganzes (räumliches) Bündel nahe benachbarter Strahlen (z. B. der Strahl 2), die zur beobachtbaren Interferenzintensität in der Richtung $\mathfrak{s}$ zwar jeder für sich wenig, aber in ihrer

Gesamtheit doch sehr merklich beitragen. Wenn man die Intensitäten der Kristallinterferenzen verstehen will, muß man dies berücksichtigen (Lorentz-Faktor).

Es sind aber noch zwei andere Voraussetzungen bei der obigen Ableitung gemacht worden, die bewirken, daß man nicht erwarten kann, die experimentell beobachteten Intensitäten, die von einem Kristallgitter herrühren, durch (65) wiedergeben zu können.

Die eine dieser Voraussetzungen ist die, daß die beugenden Atome sich exakt in den Punkten des Gitters (57) befinden. Infolge der Wärmebewegung ist dies aber nicht der Fall, vielmehr hat man in jedem Augenblick ein etwas verzerrtes Gitter vor sich, welches einen anderen Beugungseffekt mit anderer Intensität hervorbringt. Das, was man wirklich beobachtet, ist eine Summe von Momentanintensitäten, die sich untereinander nicht genau gleichen, sondern von der gerade in dem betreffenden Moment vorhandenen wirklichen [nicht nach (78) idealisierten] Gittersituation abhängen. Man hat daher nach dem Vorgang von Debye den Beugungseffekt eines verzerrten Gitters zu berechnen und dann über alle bei der Versuchstemperatur vorkommenden Verzerrungen auf Grund eines statistischen Prinzipes zu mitteln; erst dann kann man eine Intensität erwarten, die in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen steht [67].

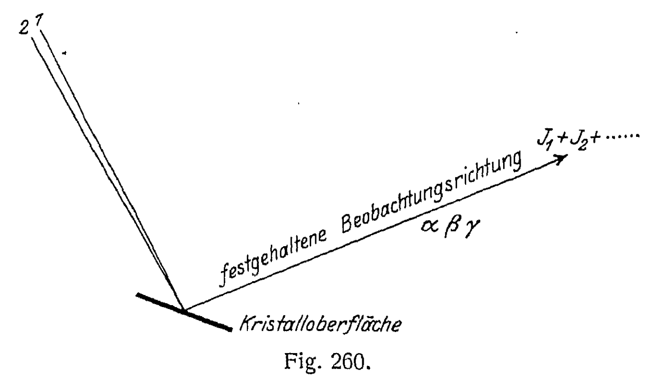


Fig. 260.

Eine zweite Voraussetzung bei der Ableitung von (65) war die, daß die von den einzelnen Gitterpunkten ausgehenden Sekundärwellen alle gleiche Amplitude und alle gleiche Phasengeschwindigkeit besitzen. Nun regt aber der Primärstrahl bei seinem Eindringen in den Kristall zunächst die erste Schicht von schwingungsfähigen Resonatoren an, gibt also an sie Energie ab und wird daher auf die nächste Schicht nicht mehr in derselben Weise einwirken können, wie auf die erste. Auch wird durch die von der ersten Schicht ausgehenden Sekundärwellen die Phase des Primärstrahles ein wenig verändert: er erleidet eine Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Während also in (65) mit ungedämpftem Primärstrahl operiert wird, der mit Lichtgeschwindigkeit in den Kristall eindringt, hat man es in Wirklichkeit mit einem gedämpften Primärstrahl zu tun, dessen Phasengeschwindigkeit im Inneren des Kristalles von c abweicht. Legt man die Braggsche Ausdrucksweise zugrunde, so kann man auch sagen: Aus dem Primärstrahl wird beim Durchsetzen jeder Netzebene ein kleiner Anteil als reflektierter Strahl abgespalten, so daß der Primärstrahl geschwächt wird. Außerdem erleidet er durch die Wechselwirkung mit den Resonatoren des Kristalls eine Brechung. Die Erweiterung der Theorie in dieser Richtung ist von G. H. Darwin durch Vertiefung der Braggschen Betrachtungsweise, von P. P. Ewald durch Schaffung einer Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen [68] ausgeführt worden; sie führt zu Intensitätsausdrücken, die von (65) beträchtlich abweichen und liefert gleichzeitig die schon erwähnten Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz (S. 125).

Aus diesen Bemerkungen geht hervor, daß die Intensitäten der Interferenzen nur in recht komplizierter Weise theoretisch erfaßt werden können, während die Lage der Interferenzmaxima — von den eben erwähnten, ganz geringen Abweichungen abgesehen — in sehr einfacher Weise mit den Gitterdimensionen und der Wellenlänge zusammenhängt. Wenn man also zunächst bloß die Grundperioden $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ des einfachen rhombischen Translationsgitters, das der Ableitung von (65) zugrunde gelegt wurde, finden will, so kann man auf eine Diskussion der Intensitäten verzichten und braucht nur die Lage der Interferenzmaxima zu bestimmen. Wenn man in (66) λ, $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$ durch die experimentelle Anordnung gegeben hat und die Indizes $h_1 h_2 h_3$ der Reflexion kennt, braucht man nur $\alpha \beta \gamma$ zu messen und kann dann die Grundperioden des Gitters aus (66) berechnen.

Zur Bestimmung des Elementarkörpers eines einfachen Translationsgitters genügt die Kenntnis der Lage der Interferenzmaxima.

Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß alle bisher bekannten einatomigen Kristalle nicht einfache Translationsgitter sind, sondern mehrfachprimitive Translationsgruppen haben oder nicht nur Translationsgitter bilden, sondern in Gitterkomplexen kristallisieren, die komplizierteren Aufbau zeigen. Die Kristalle mehratomiger Verbindungen kann man häufig auffassen als ineinandergestellte Atomtranslationsgitter, wobei aber auch das Vorkommen einfacher Translationsgitter sehr selten ist. Vielmehr sind auch hier — z. B. bei den Alkalihalogeniden — mehrfachprimitive Translationsgruppen bevorzugt, während bei komplizierteren Verbindungen höherzählige Gitterkomplexe vorkommen.

Daher erhebt sich die Frage: Wie wird die Interferenzerscheinung eines einfachen Translationsgitters beeinflußt, wenn ein zweites kongruentes Translationsgitter so hinzugefügt wird, daß zwischen entsprechenden Punkten ein fester Abstand besteht?

Denken wir uns z. B. ein einfaches kubisches Translationsgitter von Na-Atomen mit drei aufeinander senkrechten gleich großen Grundvektoren

$$|\mathfrak{a}_1| = |\mathfrak{a}_2| = |\mathfrak{a}_3| = a\,,$$

so sind für die Richtungen $\alpha \beta \gamma$, in denen Interferenzmaxima zu erwarten sind, die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} a(\alpha - \alpha_0) &= h_1 \lambda \\ a(\beta - \beta_0) &= h_2 \lambda \\ a(\gamma - \gamma_0) &= h_3 \lambda \end{aligned}\right\} = \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \lambda\, \mathfrak{n}_{h_1 h_2 h_3} \tag{72}$$

maßgebend, während die Intensität durch

$$J = \frac{|\psi|^2}{R^2} \cdot \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} \tag{73}$$

bestimmt ist. Nun denken wir uns in dieses Gitter ein kongruentes Translationsgitter von Cl-Atomen so (raumzentrierend) hineingestellt, daß die Cl-Atome an den Punkten

$$\left.\begin{aligned} x' &= (m_1 + \tfrac{1}{2})\, \mathfrak{a}_1\,, \\ y' &= (m_2 + \tfrac{1}{2})\, \mathfrak{a}_2\,, \\ z' &= (m_3 + \tfrac{1}{2})\, \mathfrak{a}_3 \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

sich befinden, während die Na-Atome die Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} x &= m_1\, \mathfrak{a}_1\,, \\ y &= m_2\, \mathfrak{a}_2\,, \\ z &= m_3\, \mathfrak{a}_3 \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

haben, und berechnen den Beugungseffekt dieser beiden Gitter zusammen. Man erhält hierbei

$$\left.\begin{aligned} &\frac{e^{-ikR}}{R}\Big[\psi_{\mathrm{Na}}\sum e^{ik[x(\alpha-\alpha_0)+y(\beta-\beta_0)+z(\gamma-\gamma_0)]} \\ &\qquad+\psi_{\mathrm{Cl}}\sum e^{ik[x'(\alpha-\alpha_0)+y'(\beta-\beta_0)+z'(\gamma-\gamma_0)]}\Big] \\ &=\frac{e^{-ikR}}{R}\left[\psi_{\mathrm{Na}}+\psi_{\mathrm{Cl}}\cdot e^{ik\left[\frac{\mathfrak{a}_1}{2}(\alpha-\alpha_0)+\frac{\mathfrak{a}_2}{2}(\beta-\beta_0)+\frac{\mathfrak{a}_3}{2}(\gamma-\gamma_0)\right]}\right]\sum\sum\sum e^{i(m_1A_1+m_2A_2+m_3A_3)} \end{aligned}\right\} \quad (76)$$

$$=\frac{e^{-ikR}}{R}\cdot\Psi\cdot\sum\sum\sum e^{i(m_1A_1+m_2A_2+m_3A_3)}\,, \quad (77)$$

wobei für

$$\psi_{\mathrm{Na}}+\psi_{\mathrm{Cl}}\,e^{ik\left[\frac{\mathfrak{a}_1}{2}(\alpha-\alpha_0)+\frac{\mathfrak{a}_2}{2}(\beta-\beta_0)+\frac{\mathfrak{a}_3}{2}(\gamma-\gamma_0)\right]}=\Psi$$

gesetzt worden ist.

Der einzige Unterschied gegen (63) ist der, daß an der Stelle, wo früher die Funktion ψ stand, jetzt ein Klammerausdruck sich befindet, der ψ_{Na}, ψ_{Cl}[1]) und einen Phasenfaktor enthält, in dem die Verschiebung des Na-Gitters gegen das Cl-Gitter drinsteckt: Es wirkt jetzt nicht mehr ein Atom, sondern die Gesamtheit aller Atome des Elementarkörpers als beugendes Gitterelement, aber die von diesem Gitterelement ausgehende Sekundärwelle hat jetzt nicht mehr reine Dipolform, auch nicht mehr die durch ψ_{Na} oder ψ_{Cl} allein gegebene Form, sondern besitzt eine innere Intensitätsstruktur, die durch die Klammer vor der dreifachen Summe gegeben ist. So wie der Einfluß der inneren Struktur des Atoms sich stets (vgl. 47) in einer speziellen Form des ψ-Faktors äußert, so läßt sich auch der Einfluß mehrerer ineinander gestellter kongruenter Translationsgitter stets in einen Klammerausdruck von der Form

$$\Psi=\psi(\alpha\,\beta)+\psi'(\alpha\,\beta)\,e^{i\varrho'}+\psi''(\alpha\,\beta)\,e^{i\varrho''}+\cdots\,, \quad (78)$$

der sogenannten Strukturamplitude (Strukturfaktor), zusammenfassen, wirkt also bloß auf die Intensität der Interferenzen. Die für die Lage der Intensitätsmaxima maßgebende dreifache Summe wird davon nicht berührt. Da man sich aber jeden Gitterkomplex zerlegt denken kann in eine Reihe kongruenter einfacher Translationsgitter, kann man daraus folgern, daß auch bei verwickelten Strukturen die Lage der Interferenzmaxima denselben Gesetzen gehorcht, wie beim einfachen Translationsgitter; geändert wird durch Hinzutreten neuer Gitterpunkte bloß die Intensität. Diese allerdings kann für gewisse Reflexionen so stark herabgesetzt werden, daß sie überhaupt nicht auftreten, so daß der ganze Eindruck des Diagramms erheblich geändert erscheint.

Als Beispiel sei hier die häufig vorkommende Strukturamplitude (Strukturfaktor) für ein allseitig flächenzentriertes kubisches Gitter berechnet: Die Koordinaten der beugenden Punkte sind hier:

$$\left.\begin{aligned} x_1&=m_1\,\mathfrak{a}_1, & x_2&=(m_1+\tfrac12)\,\mathfrak{a}_1\,, \\ y_1&=m_2\,\mathfrak{a}_2, & y_2&=(m_2+\tfrac12)\,\mathfrak{a}_2\,, \\ z_1&=m_3\,\mathfrak{a}_3, & z_2&=m_3\,\mathfrak{a}_3\,, \\[4pt] x_3&=m_1\,\mathfrak{a}_1, & x_4&=(m_1+\tfrac12)\,\mathfrak{a}_1\,, \\ y_3&=(m_2+\tfrac12)\,\mathfrak{a}_2, & y_4&=m_2\,\mathfrak{a}_2\,, \\ z_3&=(m_3+\tfrac12)\,\mathfrak{a}_3, & z_4&=(m_3+\tfrac12)\,\mathfrak{a}_3 \end{aligned}\right\} \quad (79)$$

---

[1]) Für ψ_{Na} und ψ_{Cl} kann man dann in erster Näherung $Z\,\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}$ setzen und betrachtet hierbei das Atom als Z-fachen Dipol (Z = Zahl der Elektronen des Atoms).

und der Klammerausdruck Ψ lautet

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 + \psi_2\, e^{ik\left[\frac{\alpha_1}{2}(\alpha-\alpha_0)+\frac{\alpha_2}{2}(\beta-\beta_0)\right]} + \psi_3\, e^{ik\left[\frac{\alpha_2}{2}(\beta-\beta_0)+\frac{\alpha_3}{2}(\gamma-\gamma_0)\right]}\\ + \psi_4\, e^{ik\left[\frac{\alpha_1}{2}(\alpha-\alpha_0)+\frac{\alpha_3}{2}(\gamma-\gamma_0)\right]}.\end{aligned}\right\} \quad (80)$$

Interessiert man sich bloß für die Verhältnisse in den Interferenzmaximis, so kann man (80) unter Benutzung von (66) schreiben

$$\psi_1 + \psi_2\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\left[\frac{1}{2}h_1\lambda+\frac{1}{2}h_2\lambda\right]} + \psi_3\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\left(\frac{1}{2}h_2\lambda+\frac{1}{2}h_3\lambda\right)} + \psi_4\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\left(h_1\frac{1}{2}\lambda+\frac{1}{2}h_3\lambda\right)}$$

oder

$$= \psi_1 + \psi_2\, e^{2\pi i\left(h_1\cdot\frac{1}{2}+h_2\cdot\frac{1}{2}\right)} + \psi_3\, e^{2\pi i\left(h_2\cdot\frac{1}{2}+h_3\cdot\frac{1}{2}\right)} + \psi_4\, e^{2\pi i\left(h_1\cdot\frac{1}{2}+h_3\cdot\frac{1}{2}\right)}. \quad (81)$$

Diese Gleichung läßt sich leicht vom flächenzentrierten Gitter auf allgemeinere Anordnungen verallgemeinern: Die Koordinaten der 4 Punkte eines flächenzentrierten Gitters sind

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 0, & x_2 &= 1/2, & x_3 &= 0, & x_4 &= 1/2,\\ y_1 &= 0, & y_2 &= 1/2, & y_3 &= 1/2, & y_4 &= 0,\\ z_1 &= 0, & z_2 &= 0, & z_3 &= 1/2, & z_4 &= 1/2.\end{aligned}\right\} \quad (82)$$

(76) läßt sich also schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\psi_1\, e^{2\pi i(h_1x_1+h_2y_1+h_3z_1)} + \psi_2\, e^{2\pi i(h_1x_2+h_2y_2+h_3z_2)} + \psi_3\, e^{2\pi i(h_1x_3+h_2y_3+h_3z_3)}\\ + \psi_4\, e^{2\pi i(h_1x_4+h_2x_4+h_3x_4)}.\end{aligned}\right\} \quad (83)$$

Sie gibt die Strukturamplitude der Ebene mit den Indizes $(h_1\, h_2\, h_3)$ an, wenn x_1, y_1, z_1 usw., also die Koordinaten der Atome im Elementarkörper und die Beugungsfunktionen $\psi_1, \psi_2 \ldots$ der verschiedenen Atome gegeben sind. Im Falle des flächenzentrierten kubischen Translationsgitters sind die vier Punkte mit den Koordinaten (82) translatorisch identisch, haben also alle dasselbe ψ; die Strukturamplitude S läßt sich für diesen Fall schreiben

$$\psi \sum_1^4{}_j\, e^{2\pi i(h_1x_j+h_2y_j+h_3z_j)}, \quad j = 1, 2, 3 \text{ und } 4. \quad (84)$$

Hat man kein Translationsgitter, sondern einen beliebigen Gitterkomplex vor sich, so könnte ψ noch von der Lage des gerade betrachteten j ten Atoms dieses Komplexes abhängen und man würde schreiben

$$S = \sum_1^n{}_j\, \psi_j\, e^{2\pi i(h_1y_j+h_2y_j+h_3z_j)}. \quad (85)$$

Dies ist die Strukturamplitude für die Ebene $(h_1\, h_2\, h_3)$ in dem n-zähligen Gitterkomplex mit den Punktlagen

$$x_j,\ y_j,\ z_j, \qquad j = 1, 2 \ldots n.$$

So lautet z. B. die Strukturamplitude für den ersten 8-zähligen Gitterkomplex in der Raumgruppe T_h^4, der die Punktlagen:

$$\left.\begin{matrix} 0\,0\,0, & 1/2\,1/2\,0, & 0\,1/2\,1/2, & 1/2\,0\,1/2;\\ 1/4\,1/4\,1/4, & 3/4\,3/4\,1/4, & 1/4\,3/4\,3/4, & 3/4\,1/4\,3/4 \quad \text{hat,}\end{matrix}\right\} \quad (85\text{a})$$

$$\begin{aligned} S = \psi_1 + \psi_2\, e^{2\pi i\frac{h_1+h_2}{2}} + \psi_3\, e^{2\pi i\frac{h_2+h_3}{2}} + \psi_4\, e^{2\pi i\frac{h_1+h_3}{2}} + \psi_5\, e^{2\pi i\frac{h_1+h_2+h_3}{4}}\\ + \psi_6\, e^{2\pi i\frac{3h_1+3h_2+3h_3}{4}} + \psi_7\, e^{2\pi i\frac{3h_1+h_2+3h_3}{4}} + \psi_8\, e^{2\pi i\frac{h_1+3h_2+3h_3}{4}}.\end{aligned}$$

Da die ersten vier Punkte untereinander und die letzten vier Punkte untereinander translatorisch identisch sind, kann man

$$\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \psi_4 = \psi'$$

und

$$\psi_5 = \psi_6 = \psi_7 = \psi_8 = \psi''$$

setzen und erhält:

$$S = \psi'\left(1 + e^{2\pi i \frac{h_1+h_2}{2}} + e^{2\pi i \frac{h_2+h_3}{2}} + e^{2\pi i \frac{h_1+h_3}{2}}\right)$$

$$+ \psi''\left(e^{2\pi i \frac{h_1+h_2+h_3}{4}} + e^{\frac{h_1+3h_2+3h_3}{4}} + e^{2\pi i \frac{3h_1+h_2+3h_3}{4}} + e^{2\pi i \frac{3h_1+3h_2+h_3}{4}}\right).$$

Um die Strukturamplituden für spezielle Ebenen zu erhalten, hat man einfach für $h_1 h_2 h_3$ die Indizes dieser Ebenen einzusetzen. So erhält man z. B. für die Ebenen:

$$(1\,0\,0);\quad S = \psi'(1 - 1 + 1 - 1) + \psi''\left(e^{\frac{\pi i}{2}} + e^{\frac{\pi i}{2}} + e^{\frac{3\pi i}{2}} + e^{\frac{3\pi i}{2}}\right) = 0\,;$$

$$(1\,1\,1);\quad S = 4\psi' + \psi''\left(e^{\frac{3\pi i}{2}} + 3\,e^{\frac{7\pi i}{2}}\right);$$

$$(2\,0\,0);\quad S = 4\psi' - 4\psi'';$$

$$(2\,2\,2);\quad S = 4\psi' - 4\psi'' \quad \text{usw.}$$

Die Funktionen ψ' und ψ'' können hier noch deshalb voneinander verschieden sein, weil je ein Atom der ersten Gruppe einem der zweiten Gruppe nicht translatorisch identisch, sondern durch ein Symmetriezentrum zugeordnet ist. Wenn man aber die Atome nach BRAGG als Z-fache Dipole idealisiert, dann wird

$$\psi' = \psi''$$

und die obigen Formeln erfahren eine weitere Vereinfachung. Maßgebend für die Intensität ist dann das Quadrat der Strukturamplitude, der sogenannte S t r u k t u r f a k t o r.

Sind verschiedene Atomarten oder mehrere Gitterkomplexe vorhanden, so hat man die Wirkungen zu addieren; so setzt sich z. B. der Strukturfaktor im Gitter des $CaCO_3$ zusammen aus dem Faktor für den einzähligen Gitterkomplex der Ca-Ionen, aus dem Faktor für den einzähligen Gitterkomplex der C-Ionen und aus dem Faktor für den dreizähligen Komplex der O-Ionen:

$$\left.\begin{aligned} S = S_{Ca} + S_C + S_O = \psi_{Ca}\, e^{2\pi i (h_1 x_{Ca} + h_2 y_{Ca} + h_3 z_{Ca})} + \psi_C e^{2\pi i (h_1 x_C + h_2 y_C + h_3 z_C)} \\ + \sum_1^3 {}_j\, \psi_{Oj}\, e^{2\pi i (h_1 x_{Oj} + h_2 y_{Oj} + h_3 z_{Oj})}. \end{aligned}\right\} \quad (86)$$

Das Ergebnis der letzten Ausführungen läßt sich nunmehr etwa so zusammenfassen: Ein gegebenes einfaches Translationsgitter liefert in ganz bestimmten Richtungen Intensitätsmaxima, deren Lage nur[1]) von den Identitätsperioden a_1, a_2, a_3 abhängt. Bringt man in die Basiszelle noch andere Atome, stellt man also noch andere kongruente Translationsgitter in das gegebene hinein, so w e r d e n d i e R i c h t u n g e n d e r I n t e r f e r e n z s t r a h l e n n i c h t g e ä n d e r t, w o h l a b e r i h r e I n t e n s i t ä t. D u r c h H i n z u f ü g e n n e u e r G i t t e r k ö n n e n z w a r v o r h a n d e n e R e f l e x i o n e n a u s g e l ö s c h t w e r d e n, a b e r n i e m a l s n e u e a u f t r e t e n.

---

[1]) Abgesehen von den Abweichungen vom BRAGGschen Reflexionsgesetz, also abgesehen von der Brechung des Primärstrahles.

Diese Erkenntnis zeigt, daß es für die Bestimmung des Translationsgitters genügt, die Lage der Interferenzmaxima zu kennen, ohne auf ihre Intensitäten näher einzugehen: erst wenn man wissen will, wie die Translationsgitter ineinander gestellt sind, wie also die Atome im Elementarkörper verteilt sind, muß man die Intensitäten mitberücksichtigen. Da andererseits auch die Messung der Lage der Interferenzen viel einfacher ist, als die Messung der Intensitäten und schließlich die theoretische Deutung der Intensitäten, wie schon erwähnt, eine sehr viel eingehendere Behandlung des Beugungsvorganges verlangt, scheint es eine der Natur der Dinge angemessene Behandlung zu sein, wenn man zunächst fragt: Was kann man aus der Lage der Kristallinterferenzen bereits für Schlüsse auf die Struktur des untersuchten Gitters ziehen und dann erst diese Aussagen durch Mitberücksichtigung der Interferenzintensitäten ergänzt.

---

3. Die Durchführung von Kristallstrukturanalysen.

A. Der allgemeine Gang der Untersuchung.

Im ersten Kapitel des vorliegenden Abschnittes ist eine kurze Übersicht über die kristallographische Systematik gegeben worden, wobei diejenigen Punkte, welche in bezug auf die Röntgenanalyse der Kristalle wichtig sind, besonders betont wurden, ebenso ist im zweiten Kapitel, in dem einige wichtige Tatsachen der Interferenztheorie zusammengestellt sind, besonders auf die Beugungserscheinungen dreidimensionaler Raumgitter eingegangen worden. Diese beiden Kapitel bilden die Vorbereitung für die jetzt aufzuwerfende Frage: Was geschieht beim Zusammenwirken von Kristallgittern und Röntgenstrahlen und in welcher Weise lassen sich die Ergebnisse dieser Wechselwirkung zur Bestimmung der Kristallstruktur verwerten?

Ehe auf die Beschreibung der zur Strukturanalyse dienenden Diagramme, auf ihre Herstellung und Auswertung näher eingegangen wird, sei hier noch ein kurzes Kapitel vorausgeschickt, in dem einige allgemeine Bemerkungen über die Bestimmung von Kristallstrukturen Platz finden mögen, Bemerkungen, die sich nicht so sehr auf Einzelheiten bei der Durchführung als vielmehr auf die Beurteilung der bei der Kristallanalyse zur Verfügung stehenden Methoden beziehen.

Es ist schon erwähnt worden, daß es verschiedene experimentelle Möglichkeiten gibt, um das Auftreten von Röntgeninterferenz an Kristallen zu erzwingen. Läßt man weißes Röntgenlicht, so wie es im Bremsspektrum vorhanden ist, auf einen feststehenden Einkristall fallen, so tritt Reflexion an denjenigen Netzebenen auf, die in dem eingestrahlten Licht eine zu ihrer Stellung und ihrem Netzebenenabstand passende Wellenlänge vorfinden. Diese Art Interferenzen an Kristallgittern hervorzurufen, ist die ursprünglich von v. Laue, Friedrich und Knipping verwendete: man arbeitet mit einem feststehenden Einkristall und einer Mannigfaltigkeit von λ-Werten, die durch das kontinuierliche Röntgenspektrum gegeben werden. Die hierbei entstehenden Bilder nennt man Laue-Diagramme, in ihnen prägen sich, wie dies z. B. die Fig. 261 erkennen läßt, die Symmetrieverhältnisse des untersuchten Kristalls bei günstiger Einstellung außerordentlich deutlich aus. Jeder Punkt eines Laue-Diagrammes ist durch zwei vorläufig unbekannte Parameter bestimmt, durch die Indizes der reflektierenden Netzebenen und durch die Wellenlänge, die an dieser Netzebene in den betreffenden Punkt der Platte reflektiert worden ist.

Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von Kristallinterferenzen ist die zuerst von W. H. und H. L. Bragg benutzte Methode, einen Einkristall vor einem monochromatischen parallelen Röntgenstrahl langsam zu drehen, hierdurch einen kontinuierlichen Bereich von Kristallstellungen zu erzeugen, unter denen auch diejenige vorkommt, die für die Reflexion der gerade gewählten Wellenlänge an einer bestimmten Netzebene geeignet ist; bei dieser Drehkristallmethode bleibt die Wellenlänge konstant. Es werden dem einfallenden Strahl eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Kristallagen zur Verfügung gestellt, die durch die zeitlich hintereinander vorkommenden Stellungen des Kristalls gegeben sind.

Das Vorhandensein einer reflexionsfähigen Kristallage kann man auch, wie es Debye und Scherrer zum erstenmal getan haben, dadurch erzwingen, daß man ein feines Kristallpulver mit einem monochromatischen Parallelstrahl belichtet

Die Mannigfaltigkeit der Kristallitlagen ist hier durch die große Zahl ungeordnet liegender kleiner Kriställchen in Form eines gleichzeitigen räumlichen Nebeneinanders garantiert.

In der ersten Zeit nach der Entdeckung der Röntgeninterferenzerscheinungen war das Interesse zunächst auf die Erforschung der einfachsten Kristallstrukturen konzentriert. Die historische Entwicklung brachte es mit sich, daß die verschiedenen auf diesem Gebiet tätigen Forscher sich bei ihren Arbeiten zunächst meist einer der erwähnten Methoden bedienten: die Struktur von Kochsalz, Sylvin, Zinkblende und Diamant wurde mit Hilfe der Drehkristallmethode, die Struktur von Pyrit aus LAUE-Diagrammen, die Struktur von Aluminium, Kupfer, Wolfram nach der Pulvermethode bestimmt. Die recht verschiedenen experimentellen Anforderungen, die die einzelnen Methoden stellen, ließen es zunächst bequem erscheinen, eine bestimmte von ihnen zur Durchführung einer Strukturbestimmung

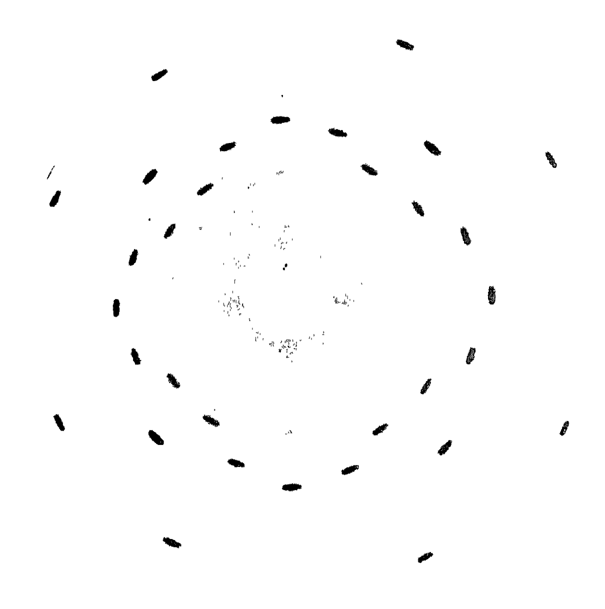


Fig. 261.
Lauediagramm parallel einer vierzähligen Achse.

auszuwählen. Solange die zu untersuchenden Kristalle von relativ einfacher Bauart waren — hochsymmetrische Translationsgitter oder einfache Gitterkomplexe — reichte jedes einzelne Verfahren für sich in der von den Entdeckern angegebenen Form aus, um die Strukturbestimmungen mit einer beträchtlichen Sicherheit durchzuführen. Es wurden auch in der Tat von verschiedenen Forschern mit Hilfe der verschiedenen Methoden die gleichen Kristalle untersucht und entweder überhaupt völlig übereinstimmende Ergebnisse erzielt, oder doch Ergebnisse, deren Unterschiede recht geringfügig waren [69]. Diese Übereinstimmung hat das Vertrauen auf die Richtigkeit der bei Kristallstrukturanalysen zu erwartenden Resultate wesentlich bestärkt.

Als sich in weiterem Verlauf nach der Erschließung der einfachsten Kristallstrukturen das Interesse mehr auf komplizierter gebaute Gitter zu lenken begann, versuchte man zunächst, die genannten Verfahren in ihrer vorhandenen Form auch zur Lösung dieser Aufgaben zu verwenden, indem man ihre experimentellen Ergebnisse auf das äußerste anspannte, um aus ihnen theoretische Folgerungen zu ziehen. Hierbei stellte sich aber bald heraus, daß die alleinige Anwendung eines

der obenerwähnten Verfahren bei kompliziertem Gitterbau nur selten in zwangläufiger Weise zur Ermittlung der Struktur führt, daß es vielmehr stets von der Mitverwendung glücklicher Einfälle abhängt, ob das erhaltene Resultat mit der Wirklichkeit übereinstimmt oder nicht. Es kam immer häufiger vor, daß bei verwickelten Strukturen, die von verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate miteinander in Widerspruch standen. Dieser Untauglichkeit der obenerwähnten Methoden zur Aufklärung komplizierter Kristallgitter entwuchs das Bestreben, sie experimentell und theoretisch zu ergänzen, zu erweitern und so auch zur Bewältigung der schwierigeren Aufgaben geeignet zu machen. Das methodische Ergebnis der folgenden Jahre war eine Vertiefung und Durcharbeitung der Geometrie der Kristallinterferenzen, wobei zahlreiche wichtige Beziehungen und Verfahren aufgefunden wurden, die eine wesentliche Verbesserung der ursprünglich vorhandenen Methoden bedeuteten.

Bei der LAUE-Methode erwies es sich als möglich, durch Beobachtung der Intensität bestimmter Interferenzflecke in Abhängigkeit von der Spannung die Wellenlänge desjenigen Anteils der Bremsstrahlung festzustellen [70], der den gerade betrachteten Interferenzpunkt hervorbringt. Vermindert man nämlich die am Rohr liegende Gleichspannung kontinuierlich, so verschwindet an einer bestimmten Stelle $V = V_0$ der Lauefleck plötzlich. Nach der EINSTEINschen Gleichung

$$eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

läßt sich daraus die Wellenlänge der in diesen Punkt reflektierten Strahlung ohn Rücksicht auf die Natur des Kristalls bestimmen, so daß zur völligen Charakterisierung des Interferenzfleckes nurmehr die Indizes der reflektierenden Netzebene aufgefunden werden müssen.

Als besonders ausbaufähig erwies sich die Drehkristallmethode, deren Er weiterung von verschiedenen Seiten erfolgte, und zwar meist in etwas verschie dener Weise [71], wie eben die von den betreffenden Forschern angetroffene Schwierigkeiten es gerade erforderten. Hier war es in erster Linie die Mitbenutzun der schon erwähnten Nebenspektren, durch E. SCHIEBOLD sowie M. POLANYI die ganz wesentliche Vorteile für die Bestimmung der Kristallstrukturen brachte

Auch das DEBYE-SCHERRER-Verfahren der Reflexion an völlig ungeordne liegenden Kristalliten erfuhr wesentliche Erweiterungen, als man den Beugungs effekt teilweise geordneter Kristallitaggregate untersuchte [72], wie sie häufi in der Natur als Wachstumsstrukturen vorkommen oder künstlich aus unge ordneten Kristallitaggregaten durch mechanische Bearbeitung erzeugt werde können (vgl. Abschnitt IV).

Mit Hilfe dieser verbesserten Methoden ließen sich nunmehr viele von de komplizierter gebauten Kristallgittern erfolgreich untersuchen. Auch bei diese Arbeiten haben die verschiedenen Autoren bald der einen, bald der anderen Metho einen gewissen Vorrang eingeräumt und sie bei ihren Untersuchungen besonde bevorzugt. Es erscheint aber wohl beim heutigen Stand der Dinge, besonde für denjenigen, der sich in das Gebiet als Neuling einarbeiten soll, zweckmäßi sich nicht zu sehr an eine der historisch gewordenen Methoden anzuschließe sondern vielmehr von den im Laufe der Untersuchung auftrete den Fragestellungen auszugehen und sich zur Lösung jeder ei zelnen Frage diejenige Methode auszusuchen, die hierzu durc die Art ihrer unmittelbaren experimentellen Ergebnisse am beste geeignet erscheint. Je komplizierter die aufzuklärenden Kristallstrukture werden, um so mehr muß man sämtliche Methoden kombinieren, denn es ist sel häufig der Fall, daß alle zur Verfügung stehenden Verfahren zusammen n gerade ausreichen, um ein naturwissenschaftlich gesichertes Ergebnis zu erziele

Es ist natürlich verständlich, daß bei einer derartigen Behandlung in experimenteller Hinsicht größere Anforderungen gestellt werden, als bei Verwendung einer bestimmten Methode, da die Durchführung der verschiedenen Verfahren zum Teil verschiedene Röntgenlichtquellen und verschiedene Aufnahmeapparate verlangt, aber man muß sich wohl auf den Standpunkt stellen, daß man nicht mit experimentellen Bemühungen sparen darf, wenn man voraussehen kann, daß die Sicherheit des Ergebnisses hierdurch erhöht wird. Solange der Aufbau und der Betrieb einer Röntgenanlage an und für sich eine nicht zu unterschätzende experimentelle Schwierigkeit darstellte, war es wohl noch begründet, wenn man eine bestimmte Methode bevorzugte, jetzt aber, wo die Beschaffung ausreichend intensiver Röntgenlichtquellen kaum mehr eine experimentelle Leistung genannt werden kann, ist auch dieser Grund geschwunden, der gegen die ausgiebige gleichzeitige Verwendung aller existierenden Methoden angeführt werden könnte. Mit Ausnahme genauer ionometrischer Intensitätsmessungen lassen sich alle für eine ausführliche Strukturbestimmung nötigen Experimente mit verhältnismäßig einfachen Mitteln und bei einiger Übung ohne großen Mühe- und Zeitaufwand durchführen.

Welches sind nun die obenerwähnten Fragestellungen, die im Laufe einer Kristallstrukturbestimmung aufzutreten pflegen?

Die Antwort auf diese Frage wollen wir zunächst an einem Beispiel für einen speziellen Fall geben und dann verallgemeinern.

Es sei beispielsweise die Struktur des Pentaerythrits $C(CH_2OH)_4$ zu bestimmen. Zunächst verschafft man sich sämtliche aus makroskopisch kristallographischen Messungen gewonnenen Daten und ergänzt sie durch eigene Versuche bis zur möglichsten Vollständigkeit. Beim Pentaerythrit weiß man, daß er der ditetragonal pyramidalen Kristallklasse angehört und ein Achsenverhältnis:

$$a : c = 1 : 1{,}0236$$

besitzt. Zur Festlegung des Translationsgitters ist es zunächst nötig, die beiden Identitätsperioden auf der a- und c-Achse im absoluten Maß zu kennen: man muß die Kantenlängen des Elementarkörpers vermessen. Sie betragen in dem vorliegenden Falle:

$$a = 6{,}16 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$c = 8{,}76 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Aus diesen Kantenlängen läßt sich das Volumen des Elementarkörpers in einfacher Weise berechnen. Es beträgt

$$V = 329 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3;$$

wenn man die Dichte s des Kristalls kennt, kann man aus dem Volumen der Basiszelle auch ihr Gewicht P berechnen. Es ist nämlich:

$$P = V \cdot s = 329 \cdot 10^{-24} \cdot 1{,}39 = 456 \cdot 10^{-24}\,\text{g}.$$

Ein Elementarkörper des Pentaerythrits wiegt also $456 \cdot 10^{-24}$ g. Nun weiß man von der chemischen Analyse des Pentaerythrits, daß er, auf 100 bezogen, aus 44,1 Gewichtsanteilen Kohlenstoff und aus 8,8 Gewichtsanteilen Wasserstoff besteht; da weder Stickstoff noch ein anderes in Frage kommende Element in der Substanz vorhanden ist, ergänzt man diesen Befund durch die Angabe, daß 47,1 Gewichtsteile Sauerstoff vorhanden sind. Die chemische Analyse führt also dazu, daß dem Pentaerythrit die Formel $(C_5H_{12}O_4)_x$ zukommt, wobei x eine noch offen zu lassende ganze Zahl ist. Durch die Molekulargewichtsbestimmung in der Lösung wurde diese Zahl experimentell bestimmt, sie hat den Wert 1. Man kann also das Ergebnis der chemisch-analytischen Messungen zusammenfassen: Die

Pentaerythritmolekel besitzen die Formel $C_5H_{12}O_4$ und hat daher ein absolutes Gewicht p von

$$p = M \cdot m_H = 136{,}1 \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24} = 225 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{g},$$
$$M = \text{Molekulargewicht des Pentaerythrits},$$
$$m_H = \text{Gewicht des Wasserstoffatoms}.$$

Vergleicht man dies mit dem oben gefundenen Gewicht P des Elementarkörpers des Pentaerythritkristalls, so sieht man, daß sich die beiden Gewichte ziemlich genau so verhalten, wie 1 : 2, d. h. der Elementarkörper des Pentaerythrits enthält zwei chemische Molekel von der Zusammensetzung $C_5H_{12}O_4$. Hätte sich ergeben, daß der Elementarkörper nur eine chemische Molekel[1]) enthält, so wäre damit die Bestimmung des Translationsgitters erledigt gewesen. Die Angabe der beiden Translationen a und c genügt dann völlig, um aus einer gegebenen Molekel den ganzen Kristall aufzubauen. Da die Basiszelle aber zwei Molekel enthält, bestehen für die Anordnung dieser zwei Molekel verschiedene Möglichkeiten. Zunächst kann es sein, daß die auf Grund der äußeren Symmetrieverhältnisse gewählten Achsenrichtungen nicht ein einfach primitives, sondern ein raumzentriertes Elementarparallelepiped bilden, eine Alternative, die man dadurch prüfen kann, daß man die Identitätsperiode auf der Raumdiagonalen vermißt. Aus den bereits vermessenen Kantenlängen der Basiszelle läßt sich nämlich die zu erwartende Länge der Raumdiagonalen vorausberechnen und man kann durch einen Vergleich mit dem Experiment dann sofort angeben, ob die Raumdiagonale unterteilt ist oder nicht. Im vorliegenden Fall ergab sich für die Länge der Identitätsperiode auf der Richtung [111] $J_{111} = 6{,}16$, d. i. innerhalb der Fehlergrenzen die Hälfte des aus den Kantenlängen berechneten Wertes 12,30. Daraus ergibt sich, daß beim Pentaerythrit nicht die Translationsgruppe Γ_t, sondern Γ_t' vorliegt. Man könnte wohl dieses doppelt primitive raumzentrierte tetragonale Elementarparallelepiped in ein einfach primitives monoklines umwandeln, würde dabei aber den bereits früher auseinandergesetzten Zusammenhang zwischen makroskopischer Kristall- und mikroskopischer Gitterbeschreibung verlieren. Es wäre natürlich auch möglich gewesen, daß, wie noch zahlreiche Beispiele zeigen werden, auch beim Vorhandensein mehrerer Molekel im Elementarkörper eine einfach primitive Translationsgruppe vorliegt, und daß die beiden in der Basiszelle befindlichen Molekel einen zweizähligen Gitterkomplex einnehmen, also miteinander nicht translatorisch identisch, sondern bloß kristallographisch gleichwertig sind.

Für den Fall, daß man auf die innere Struktur der Molekel nicht näher einzugehen wünscht, also im Falle eines Gitters, das nur aus einer Atomart besteht, deren Elektronkonfiguration man vernachlässigt, ist beim Vorliegen eines Translationsgitters nach Festlegung der Elementarkörpergröße und der Translationsgruppe das Ziel der Strukturanalyse in bezug auf die Lage der Gitterbausteine erreicht, in komplizierteren Fällen bilden diese Feststellungen den ersten Schritt einer Kristallstrukturbestimmung. Als experimentelles Ergebnis der Interferenzversuche werden hierbei nur die Lagen der Interferenzmaxima verwendet.

Zur Bestimmung der Elementarkörpergröße ist im Falle kubischer Symmetrie die Angabe eines einzigen Parameters, z. B. der Identitätsperiode a, auf der Würfelkante nötig, im hexagonalen und tetragonalen Fall müssen zwei voneinander unabhängige Identitätsperioden vermessen werden, um den Elementarkörper völlig festzulegen, eine Identitätsperiode auf der Hauptachse (tetragonale, hexagonale oder trigonale Achse) und eine Identitätsperiode in der zu dieser Achse senkrechten Ebene. Beim Vorliegen rhombischer Symmetrie sind

---

1) Vgl. Anm. auf S. 207.

drei voneinander unabhängige Identitätsperioden in den drei Achsenrichtungen [100], [010] und [001] zu vermessen. Ebenso viele Messungen sind im monoklinen und triklinen Fall nötig, sie müssen hier durch die makroskopische Bestimmung eines bzw. dreier Winkel ergänzt werden.

Für die Bestimmung der Translationsgruppe benötigt man die Kenntnis von mehr Identitätsperioden als zur Bestimmung des Elementarkörpers. Aus der Tabelle 58 geht hervor, welche Identitätsperioden man bei den einzelnen Kristallsystemen vermessen muß, um die Translationsgruppe eindeutig festlegen zu können.

Tabelle 58.

Kristallsystem	Für die Kenntnis des Elementarkörpers notwendige Identitätsperioden	Für die Bestimmung der Translationsgruppe nötige Identitätsperioden
Triklin	[100], [010], [001]	[100], [010], [001]
Monoklin	[100], [010], [001]	[100], [010], [001], [110], [101], [011]
Rhombisch	[100], [010], [001]	[100], [010], [001], [110], [101], [011], [111]
Tetragonal	[100], [001]	[100], [001], [110], [111]
Hexagonal rhomb. Ind.	[100], [111]	[100], [111]
Hexagonal g. hex. Ind.	[100], [001]	[100], [001], [111]
Hexagonal orthoh. Ind.	[100], [001]	
Kubisch	[100]	[100], [110], [111]

Fassen wir das bisher Gesagte in einen Satz zusammen, so lautet er: Der erste Schritt einer Strukturbestimmung ist die Vermessung der Kantenlängen und Winkel des Elementarkörpers im absoluten Maß, sowie die Feststellung der Translationsgruppe; für ihn ist außer makroskopisch-kristallographischen Messungen bloß die Kenntnis der Lage von Interferenzmaximis ohne Berücksichtigung ihrer Intensität erforderlich.

Es sei hier gleich bemerkt, daß selbst für diesen ersten einfachsten Schritt gewisse präparative Voraussetzungen erfüllt sein müssen, wenn man ihn mit Sicherheit tun können soll. Es ist nämlich notwendig, daß wohlausgebildete makroskopische Kristalle zur Verfügung stehen, deren Flächen und Kanten gut genug ausgebildet sind, um im Goniometer mit einiger Genauigkeit justiert werden zu können. Wie bei dem Nichterfülltsein dieser Voraussetzung der Gang der Untersuchung beeinflußt wird, soll später im speziellen Teil der Strukturuntersuchungen noch genauer besprochen werden. Hier sei nur besonders betont, daß es ganz außerordentlich stark von den präparativen Grundlagen einer Untersuchung abhängt, wie weit man dieselbe treiben kann und welche Sicherheit ihrem Resultat zukommt. Die Herstellung reiner Substanzen und das Züchten wohlausgebildeter Kristalle ist daher eine bisher vielleicht etwas zu wenig betonte Voraussetzung für erfolgreiche Kristallgitteruntersuchungen [73].

Um die Fortführung der Strukturbestimmung zu erläutern, kehren wir wieder zu unserem speziellen Beispiel zurück. Wir wissen, daß die Basiszelle des Pentaerythrits zwei Molekel $C_5H_{12}O_4$ enthält, die auseinander durch eine Translation um 6,16 Å in der Richtung [111] hervorgehen: in ein einfaches Translationsgitter von $C_5H_{12}O_4$-Molekel ist ein zweites so hineingestellt, daß seine Gitterpunkte in den Raumzentren des ersten Gitters liegen. Nachdem wir auf diese Weise über die Zahl und gegenseitige Lage der Molekeln im Elementarkörper Bescheid wissen, erheben wir die Frage nach ihrer Eigensymmetrie, hören also auf, die Molekel als Gebilde von punktuellem Wert aufzufassen und interessieren uns für ihre

innere Struktur. Um dieser Frage näher zu kommen, haben wir den in der Tabelle 52 enthaltenen Zusammenhang zwischen Zähligkeit und Eigensymmetrie einer Punktlage heranzuziehen.

Den Ausgangspunkt für alle Symmetriebetrachtungen bildet die Kristallklasse der untersuchten Substanz. Im Falle des Pentaerythrit ist durch die Beobachtung der Wachstumsformen und der Ätzfiguren festgestellt worden, daß die ditetragonal pyramidale Kristallklasse C_{4v} vorliegt. Es sollen also eine tetragonale Achse und vier zu ihr parallele Spiegelebenen vorhanden sein. Dieser Befund, der im wesentlichen auf dem Studium der bei der Auflösung der Kristalle entstehenden Ätzfiguren basiert, läßt sich röntgenometrisch durch die Aufnahme eines LAUE-Diagrammes parallel zur tetragonalen Achse prüfen. Die Anordnung der Interferenzflecke in diesem Diagramm muß alle Symmetrien der vorhandenen Kristallklasse C_{4v} zeigen. Liegen diese Punkte so, daß man sowohl auf die Anwesenheit einer tetragonalen Achse, wie auch auf die Anwesenheit der vier Spiegelebenen schließen kann, wie dies z. B. das Diagramm der Fig. 261 zeigt, so ist hierdurch das Vorliegen der ditetragonal pyramidalen Klasse sichergestellt. Wäre nur die Symmetrie einer tetragonalen Achse vorhanden, wie dies z. B. aus einem Diagramm folgen würde, das so aussieht wie Fig. 262, so würde man aus dem Röntgenexperiment auf das Vorhandensein der Klasse C_4 schließen und hätte sich durch neuerliche Untersuchung der Ätzfiguren von der Richtigkeit dieses Befundes zu überzeugen. Liegen gut eingestellte Lauebilder vor, deren Symmetrieverhältnisse man einwandfrei erkennen kann, so wird man wohl im Falle einer Diskrepanz dem Ergebnis des Röntgenexperiments den Vorzug geben, zumal man nicht ganz genau weiß, welche Nebenumstände bei der Bildung von Ätzfiguren mitspielen können [74].

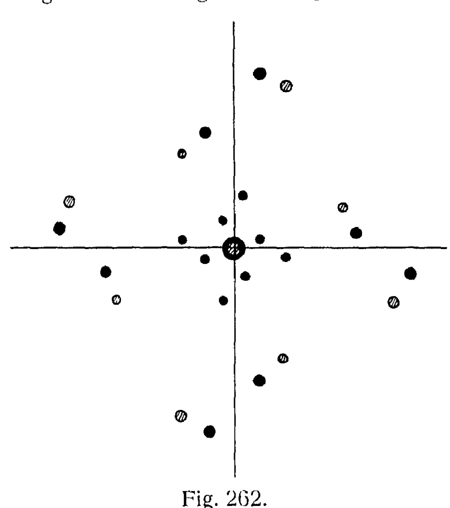


Fig. 262.
Lauediagramm parallel einer tetragonalen Achse ohne Spiegelebenen parallel der Achse.

Wenn die Kristallklasse zweifelsfrei feststeht, erwächst nunmehr die Aufgabe, den Kristall einer bestimmten Raumgruppe dieser Klasse zuzuteilen. Hierbei verwendet man zunächst die bereits früher gemachte Feststellung der Translationsgruppe, denn in jeder Symmetrieklasse lassen sich die einzelnen Raumgruppen noch nach ihrer Zugehörigkeit zu einem bestimmten Translationsgittertyp zusammenfassen. Im vorliegenden Fall kommen für den Pentaerythrit nur die vier Raumgruppen C_{4v}^{9}, C_{4v}^{10}, C_{4v}^{11}, C_{4v}^{12} in Frage, da nach Ausweis der Tabelle 52 nur ihnen die Translationsgruppe Γ_t' zukommt. Diese vier Raumgruppen unterscheiden sich voneinander bloß dadurch, daß die vorhandenen Symmetrieebenen in verschiedener Weise auf Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen aufgeteilt sind, ein Unterschied, der sich, wie man leicht einsehen kann, in den Intensitäten der Reflexionen ausdrücken muß.

Wir wollen die hier obwaltenden Verhältnisse an dem einfachsten Beispiel der Unterscheidung einer digonalen Drehachse und digonalen Schraubenachse erläutern. Wenn nämlich eine digonale Achsenschar eine Identitätsschar von Drehachsen ist, so ist, wie aus der Fig. 198 hervorgeht, die Identitätsperiode in Richtung der Achse gleich dem Abstand aufeinanderfolgender mit kristallographisch gleichwertigen Punkten gleich dicht belegter Netzebenen. Im Falle des Vor-

liegens von Schraubenachsen ist jedoch, wie dieselbe Figur zeigt, die Identitätsperiode parallel der digonalen Achse [001] doppelt so groß, als der Netzebenenabstand, während die Belegungsdichte der einzelnen Ebenen mit gleichwertigen Atomen gegen früher auf die Hälfte abgenommen hat. Durch die Schraubenachsen wird die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Punkte als neue Netzebene in der Mitte zwischen den bisher vorhandenen aufgebaut. Reflektiert man in beiden Fällen an der Ebene [001] monochromatisches Röntgenlicht, so ist die in die BRAGGsche Beziehung eingehende Größe d_{001} in beiden Fällen verschieden, und zwar ist sie im ersten Fall gleich der Identitätsperiode auf der Netzebenennormale, im zweiten Fall die Hälfte davon. Während also beim Vorliegen digonaler Drehachsen unter dem Winkel [61]

$$\sin\vartheta_{001} = \frac{\lambda}{2\,d_{001}} = \frac{\lambda}{2\,J_{001}}, \text{ weil } d_{001} = J_{001}$$

eine Reflexion auftritt, ist sie im zweiten Fall nicht vorhanden, vielmehr tritt die erste Reflexion erst unter dem Winkel

$$\sin\vartheta_{001} = \frac{\lambda}{2\,d_{001}} = \frac{\lambda}{J_{001}}, \text{ weil } d_{001} = \frac{J_{001}}{2}$$

auf. Durch die in der Mitte der beiden Ebenen eingeschobene gleichbelastete Netzebene wird die erste Ordnung der Reflexion an [001] ausgelöscht. Bei der Unterscheidung zwischen Drehachse und Schraubenachse bzw. zwischen Spiegelebene und Gleitspiegelebene verwendet man also stets die Tatsache, in welcher Ordnung die Reflexionen an den wichtigsten Netzebenen des Kristalls auftreten und in welcher Ordnung sie ausgelöscht sind. Im Gegensatz zum ersten Schritt, in dem man bloß die Lage der Interferenzen als experimentellen Befund heranzuziehen braucht, hat man bei diesem zweiten Schritt — bei der Bestimmung der Raumgruppe — auch die gröbsten Intensitätseffekte, nämlich das Vorhandensein oder Fehlen von Interferenzen, mit zu berücksichtigen.

Wenn man eine genügende Zahl von Netzebenen auf ihr Verhalten in diesem Sinne geprüft hat, wenn also in einer Serie von Diagrammen die für die betreffenden Raumgruppe besonders charakteristischen Auslöschungsverhältnisse genau nachgeprüft sind, kann meist eine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe erfolgen. Voraussetzungen hierfür sind, daß ebenfalls wohlausgebildete Einkristalle zur Verfügung stehen und daß durch makroskopisch kristallographische Beobachtungen, sowie durch LAUE-Diagramme die Kristallklasse festgestellt ist. Dieses ist der zweite Schritt einer Kristallstrukturuntersuchung.

Die Zuteilung des Kristalls zu einer bestimmten Raumgruppe liefert unter Hinzunahme der vom ersten Schritt her bekannten Zahl der Molekeln oder Atome in der Basiszelle die Möglichkeit, Symmetriebetrachtungen auf Grund der Strukturtheorie anzustellen. Im Falle des Pentaerythrits ergab z. B. die Diskussion der Auslöschungen, daß die Raumgruppe C_{4v}^9 vorliegt. Denken wir uns wiederum für einen Moment die Pentaerythritmolekel in einen Punkt zusammengefaßt, so kann man der Tabelle 52 zunächst entnehmen, daß die Eigensymmetrie dieser Molekel C_{4v} sein muß, d. h. sie muß eine tetragonale Achse und vier hierzu parallele Spiegelebenen besitzen, denn die Eigensymmetrie der zweizähligen Lage in C_{4v}^9 ist C_{4v} und diese Zähigkeit besitzt der Molekelschwerpunkt im Elementarkörper des Pentaerythrits.

Durch diese Aussage läßt sich bereits eine große Zahl Konstitutionsmöglichkeiten für den Pentaerythrit im kristallisierten Zustand ausschließen und es bleiben nur noch sehr wenige übrig, von denen eigentlich nur eine einzige mit den Vorstellungen der organischen Chemie nicht in krassem Widerspruch steht. Überlegt man sich nämlich, wie man einer Molekel von der Zusammensetzung

$C_5H_{12}O_4$ die Symmetrie C_{4v} geben kann, so kommt man nur zu den in der Fig. 263 aufgezeichneten Möglichkeiten. Die Stellungen *a* und *b* werden wohl jedem Chemiker sofort als ausgeschlossen erscheinen, da man entweder fünf- oder sechswertigen Kohlenstoff annehmen müßte und ein C-Atom vor sich hätte, das in gleichartiger Weise an vier O-Atome oder OH-Gruppen gebunden ist. Man wird also auf die Anordnungen *c* und *d* geführt, sie stehen nicht im Einklang mit der Tetraederstruktur des Zentral C-Atoms. Diese Auswahl aus den von der kristallographischen Untersuchung als möglich zur Verfügung gestellten Anordnungen erfolgt bereits unter Hinzunahme chemisch-präparativer Erfahrungen: die Strukturuntersuchung liefert bei diesem zweiten Schritt bloß die Eigensymmetrie und im Falle komplizierter Gitterkomplexe auch noch die gegenseitige Lage der Molekel zueinander, die hier bereits durch die Translationsgruppe festgelegt war.

Nachdem man nunmehr die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln, ihre Eigensymmetrie und ihre gegenseitige Lage kennt, wird man als nächsten Schritt versuchen, die Molekel in ihre Atome aufzulösen, um genauere Anhaltspunkte darüber zu erhalten, in welcher speziellen Weise die von der kristallographischen Strukturtheorie geforderte Eigensymmetrie hergestellt wird.

Fig. 263.
Verschiedene Anordnungen der Atome in der Pentaerythritmolekel mit der gefundenen Symmetrie C_{4v}.

Man geht hierbei von der Tatsache aus, daß die Molekel nicht ein punktförmiges Gebilde ist, sondern aus 21 Atomen besteht, deren jedes für sich ein raumzentriertes Translationsgitter von den oben angegebenen Identitätsabständen bildet. Diese 21 Translationsgitter sind in bestimmter Weise ineinandergestellt, jedes für sich besteht aus Gebilden, die unter Vernachlässigung der Atomform bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen als Zentren einfacher (von Dipolen ausgehender) Kugelwellen wirken und daher so zu behandeln sind, wie das einfache rhombische Translationsgitter auf Seite 308ff. Der gesamte Beugungseffekt des Pentaerythritgitters läßt sich daher als Summe von 42 Summanden (da zwei Molekeln in der Basis liegen) darstellen, jeder Summand enthält den Beitrag eines einfachen Translationsgitters, welche teils aus C-Atomen, teils aus O-Atomen und teils aus H-Atomen aufgebaut sind. Wie schon erwähnt, wird durch die Art und Weise wie diese Gitter ineinandergestellt sind, die Lage der Interferenzmaxima nicht beeinflußt, wohl aber die Intensität. Wenn man also über die „Ineinanderstellung" Aufschluß erhalten will, hat man die Intensität der Interferenzen in quantitativer Weise mit zu berücksichtigen.

Die 42 gliedrige Summe, die den Interferenzeffekt des ganzen Gitters darstellt, läßt sich in zwei Faktoren zerlegen: Der eine ist eine dreifache Summe über *N*-Glieder, wenn *N* die Zahl der in dem zu untersuchenden Kristallstück vorhandenen Elementarkörper darstellt; er wird durch das Vorhandensein mehrerer Gitter nicht verändert. Der zweite ist ein Klammerausdruck mit 42 Beugungsfunktionen, in deren Phasenfaktoren die gegenseitige Entfernung

der ineinandergestellten Translationsgitter, also die gegenseitigen Entfernungen der einzelnen Atome in der Molekel enthalten sind. Durch diese Phasenfaktoren wird im Verein mit den Streuamplituden ψ_i für die verschiedenen vorhandenen Atome die resultierende Interferenzintensität bestimmt. (Vgl. S. 315—319.)

Man kann diesen Sachverhalt auch so darstellen: Solange man die Molekel als Punkt auffaßt, wirkt sie bei der Streuung als dipolartiges Zentrum einer sekundären Kugelwelle, deren Überlagerung gemäß der vorhandenen Translationsgruppe in ganz bestimmter Weise erfolgt. Im vorliegenden Falle würden z. B. nur Ebenen auftreten, für welche $h + k + l =$ gerade Zahl gilt, denn der Strukturfaktor des raumzentrierten Gitters (S. 315) hat zur Folge, daß die Intensität aller anderen Ebenen Null wird. Nun ist aber die Molekel kein punktförmiges Beugungszentrum, sie besitzt vielmehr eine innere Struktur, die zur Folge hat, daß die von ihr gestreuten Sekundärwellen gar nicht mehr die Form einfacher Kugelwellen haben, sondern eine Struktur zeigen, die dadurch zustande kommt, daß die einzelnen Atome in der Molekel voneinander Entfernungen besitzen, die von der Größenordnung der Röntgenwellenlängen sind und daher bei der Beugung in den Wegunterschieden der reflektierten Strahlen zur Geltung kommen. Daß man auf diese Struktur der Molekel in der Tat Rücksicht nehmen muß, zeigt z. B. beim Pentaerythrit der Versuch, die experimentell gefundenen Intensitäten bereits durch Annahme punktförmiger Molekeln wiederzugeben. Dies gelingt zwar hinsichtlich der Auslöschungen und der allergröbsten Intensitätsverhältnisse, versagt aber, sowie man auf die Intensität der Interferenzflecke näher eingeht. Die räumliche Ausdehnung der Pentaerythritmolekel macht sich in den Interferenzintensitäten deutlich bemerkbar. In gewissen einfachen Fällen kann die Molekelgestalt aus der Vermessung der Intensitäten mit Hilfe des Strukturfaktors quantitativ abgeleitet werden. Dies ist der dritte Schritt einer Strukturbestimmung, der auf einer quantitativen Berücksichtigung der Interferenzintensitäten basiert.

Man geht bei ihm folgendermaßen vor: Durch die Feststellung der Raumgruppe sind gewisse Zähligkeiten für die Punktlage im Elementarkörper gegeben. In C_{4v}^9 sind es z. B. die Zahlen 2, 4, 8 und 16. Man sucht nun sämtliche Möglichkeiten auf, nach denen man die in der Basiszelle vorhandenen 10 C-Atome, 8 Sauerstoffatome und 24 Wasserstoffatome auf diese Zähligkeiten aufteilen kann. Hierbei ergeben sich unter den Umständen sehr viele Möglichkeiten, im Falle des Pentaerythrits z. B. etwa 100. Sie sind alle geometrisch-kristallographisch zulässig, zwischen ihnen kann nurmehr mit Hilfe der Intensitäten oder unter Heranziehung andersartiger Hilfsmittel entschieden werden. Im Falle des Pentaerythrits wäre es z. B. möglich, alle 42 Atome des Elementarkörpers in die zweizählige Punktlage lage mit einem Freiheitsgrad zu bringen, es wären dann sämtliche Atome auf zwei Achsen [001] „aufgefädelt", eine Anordnung, die mit den gefundenen Intensitäten der Pentaerythritdiagramme völlig im Widerspruch steht: sie ist daher als mit den experimentellen Erfahrungen im Widerspruch stehend auszuschließen. Abgesehen davon erscheint sie auch aus chemischen Gründen unmöglich.

Für jede der geometrisch möglichen Anordnungen hat man nun den Strukturfaktor gemäß (85) (S. 317) zu berechnen und zu sehen, ob die von ihr geforderten Intensitäten mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Hierbei fängt man bei denjenigen Anordnungen an, die die geringste Zahl von Freiheitsgraden besitzen, da sie am wenigsten willkürliche Parameter für die Wiedergabe der Versuchsergebnisse zur Verfügung stellen. Erzielt man bereits mit der einfachsten Möglichkeit Übereinstimmung in dem Experiment, wie dies häufig der Fall ist, so kann man z. B. sagen: für das Gitter des Pentaerythrits ergeben sich n-Möglichkeiten, die einfachste von ihnen bietet zur Wiedergabe der Versuchsergebnisse keine oder eine oder k freiwählbare Größen. Es gelingt bereits mit Hilfe dieser Anordnung, die experimentellen Ergebnisse befriedigend wiederzugeben.

So ist z. B. beim Diamanten, der in der Raumgruppe O_h^7 kristallisiert, die achtzählige Punktlage ohne Freiheitsgrade mit den Koordinaten [118]a (Tabelle 52a) geeignet, das experimentell gesammelte Intensitätsmatrial bis auf geringe Unstimmigkeiten richtig wiederzugeben. Da der Elementarkörper des Diamanten 8 C-Atome enthält und in der Raumgruppe O_h^7 nur zwei gleichartige 8-zählige Lagen und keine mit niedrigerer Zähligkeit vorhanden sind, kann man in diesem Fall sicher sein, daß die tatsächliche Anordnung der Atome im Diamantengitter den Koordinaten dieses achtzähligen Gitterkomplexes entspricht. [75]

Anders ist es z. B. bei der Kohlensäure die in T_h^6 kristallisiert. Hier wäre die einfachste Anordnung, die C-Atome in eine vierzählige Lage ohne Freiheitsgrad und die O-Atome in zwei vierzählige Lagen ohne Freiheitsgrad zu bringen. Versucht man aber mit dieser Anordnung die Intensitäten zu berechnen, so kommt man in Widerspruch mit der Erfahrung, so daß man diese Möglichkeit als durch das Experiment widerlegt ansehen und zu einer komplizierteren übergehen muß. [76]

Auf diese Weise stellt man zunächst sämtliche geometrisch möglichen Anordnungen nebeneinander und schließt dann mit Hilfe der Interferenzintensitätsdiskussion, bei den einfachsten Anordnungen anfangend, alle diejenigen aus, die mit der Erfahrung in Widerspruch stehen. Man gelangt so zu einer bestimmten Anordnung, die mit einer geringsten Anzahl frei wählbarer Größen die Erfahrung im Rahmen der Versuchsfehler und der der Diskussion zugrunde liegenden Vernachlässigungen richtig wiedergibt: sie ist die einfachste mit dem Experiment verträgliche Anordnung. Zwischen ihr und den anderen noch vorhandenen mit mehr Freiheitsgraden ausgestatteten Möglichkeiten zu unterscheiden, reicht das vorliegende Versuchsmaterial nicht aus. Sie stehen zur weiteren Anschmiegung an die tatsächlichen Verhältnisse zur Verfügung, wenn neue, feinere Messungen eine genauere Diskussion erforderlich machen sollten. Nur dann, wenn die mit dem Experiment verträgliche Anordnung bereits die allgemeinste Möglichkeit ist (wie dies z. B. beim Diamanten der Fall war), kann man die gefundene Punktlage als die einzige mit den Versuchsergebnissen verträgliche hinstellen. Das Kriterium, an Hand dessen dieser Schritt (die Ausschließung nicht hinreichend anpassungsfähiger Möglichkeiten) erfolgt, ist die quantitative Mitberücksichtigung der Interferenzintensitäten, die stets nur unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen über den physikalischen Prozeß der Zerstreuung erfolgen kann.[1])

Die drei Schritte einer Strukturbestimmung sind also:

1. die Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe (Lag der Interferenzmaxima).

2. die Bestimmung der Raumgruppe (Lage und gröbste Intensitätseffekte)

3. die Ausschließung aller mit dem Experiment unverträglicher Anordnungs möglichkeiten in der gefundenen Raumgruppe (quantitative Berücksichtigung de Intensitäten).

Da die beiden ersten Schritte auf Grund der Lage der Interferenze erfolgen, also im wesentlichen durch Längsmessungen experimentell gestütz sind, seien sie im folgenden zunächst gemeinsam besprochen, wobei im Laufe de Ausführungen alle früher aufgezählten Methoden durchgesprochen und auf ihr besondere Eignung zur Lösung bestimmter Fragen hingewiesen werden soll. A diese Weise kommt man bis zur Raumgruppe. Dann soll zunächst in einem eigene Kapitel ausführlicher von dem Zustandekommen der Interferenzintensitäten d Rede sein, wobei gerade diejenigen Vernachlässigungen, von denen auf Seite 31 gesprochen wurde, das Hauptthema bilden müssen. An diese allgemeine Orie

[1]) Vgl. hierüber den Abschnitt über die Interferenzintensitäten.

tierung über die Intensität der Interferenzen soll dann erst die Besprechung des dritten Schrittes bei Strukturbestimmungen sich anschließen.

Welchen Weg man bei dem ersten Schritt einer Strukturbestimmung einschlägt und wie weit man auf ihn vorzudringen vermag, hängt ganz wesentlich davon ab, ob man von der zu untersuchenden Substanz makroskopisch wohlausgebildete Kristalle zur Verfügung hat, oder ob sie nur in mikrokristalliner bzw. kryptokristalliner Form vorliegen. Im ersten Fall läßt sich die Bestimmung der Elementarkörperkanten und der Translationsgruppe unter allen Umständen durchführen, gleichgültig, welches Kristallsystem vorhanden ist, während im letzteren Fall eigentlich nur bei kubischen Kristallen ein sicheres Ergebnis zu erwarten ist, während es beim Vorhandensein hexagonaler und tetragonaler Symmetrie bereits von der Größe des Elementarkörpers abhängt, bzw. davon, ob ein Translationsgitter (ein einfacher Gitterkomplex) oder ob ein komplizierter höherzähliger Gitterkomplex vorliegt. Rhombische, monokline und trikline Kristalle, die bloß in mikrokristallinem Zustand zu haben sind, lassen eine Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe im allgemeinen nicht zu. Es können allerdings besondere Verhältnisse eine derartige Bestimmung ermöglichen, worauf noch näher eingegangen werden wird.

Auf Grund dieser Bemerkung scheint es gestattet, die folgende Beschreibung des ersten Schrittes in zwei Abteilungen zu zerlegen, je nachdem ob

makroskopisch wohlausgebildete Kristalle vorhanden sind, oder
die zu untersuchende Substanz nur in mikrokristalliner Form vorliegt.

B. Die Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe im Falle des Vorhandenseins wohlausgebildeter Kristalle.

1. Die Drehkristallmethode.

Bei der zunächst vorzunehmenden Vermessung der Kanten des Elementarparallelipipeds handelt es sich um Feststellung von Identitätsperioden. Am bequemsten und sichersten geschieht dies durch Anwendung der Polanyschen Schichtlinienbeziehung auf Drehkristalldiagramme, bei deren Herstellung in geeigneter Weise vorgegangen worden ist [77]. Denn hierbei erhält man durch direkte Vermessung des Diagramms eine Größe, die mit der gesuchten Identitätsperiode durch eine einfache trigonometrische Gleichung unmittelbar verknüpft ist, so daß die letztere berechnet werden kann, ohne daß man irgendwelche anderen Kenntnisse des Diagramms braucht; so ist es z. B. nicht nötig, die Indizes einzelner Interferenzen zu kennen. Dreht man einen kleinen, gut ausgebildeten Einzelkristall von etwa 1 mm³ Größe um eine kristallographische Richtung vor einem monochromatischen Röntgenstrahlbündel von geringer Divergenz und fängt die entstehende Interferenzerscheinung auf einem Film auf, der zylindrisch um die Drehachse herumgelegt ist, so erhält man Bilder, von deren Aussehen die Fig. 264 einen Begriff geben möge. An ihnen fällt besonders auf, daß sich sämtliche Interferenzpunkte auf einem System gerader Linien anordnen, von denen die eine — man nennt sie den Äquator — das ganze Bild in zwei symmetrische Hälften teilt, während die anderen oben und unten parallel hierzu in einem gewissen Abstand verlaufen. Wenn der Winkelabstand der beiden ersten Schichtlinien voneinander 2μ beträgt, so ist die Identitätsperiode J auf der Drehachse in Ångström gegeben durch

$$J = \frac{\lambda}{\sin \mu}, \tag{1}$$

wobei λ die Wellenlänge der eingestrahlten charakteristischen Linie, ebenfalls in Ångström gemessen, darstellt. Wenn man den Radius r der Kamera kennt, so erhält man für den halben Winkelabstand der beiden Schichtlinien, deren

linearer Abstand auf dem Film mit $2e$ bezeichnet werden möge,

$$\operatorname{tg}\mu = \frac{2e}{2r} = \frac{e}{r}, \qquad (1')$$

wodurch der Winkel μ experimentell bestimmbar ist. Wenn man die Wellenlänge λ kennt, kann man auf diese Weise, ohne irgendeine weitere Annahme zu benutzen, die Identitätsperiode auf der Drehachse aus (1) direkt berechnen.

Zum Verständnis der Gleichung (1) greifen wir auf die Beugungserscheinung eines linearen Gitters zurück, von der auf S. 289 die Rede war. So wie man nämlich für den Netzebenenabstand d auf geometrischem Wege am einfachsten eine Gleichung erhält, wenn man sich das ganze Gitter in Netzebenen zerlegt denkt und die Reflexion an ihnen betrachtet, so knüpft man bei der Ableitung der Beziehung (1), welche die Identitätsabstände enthält, am besten an die Beugungserscheinungen eines linearen Gitters an. Bei der Bestrahlung eines solchen mit parallelem monochromatischen Licht liegen die abgebeugten Strahlen

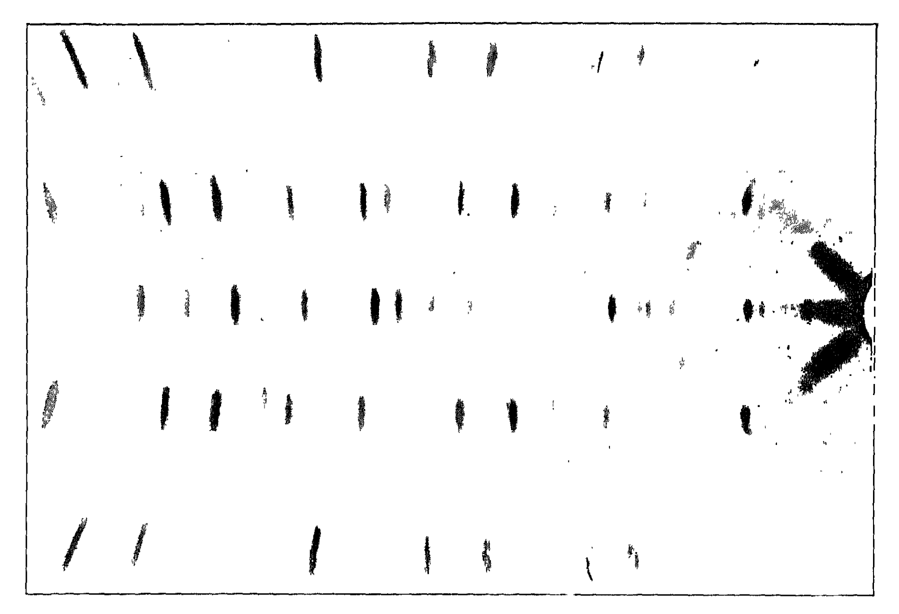


Fig. 264.
Monochromatisches Drehdiagramm von Quarz mit Cu-$K\alpha$-Strahlung; man erkennt deutlich ausgeprägte „Schichtlinien".

auf einer Schar koaxialer Doppelkegel, wie dies in Fig. 265 nochmals in etwas veränderter, an die jetzt zu besprechenden Verhältnisse besser angepaßter Form gezeichnet ist. Die verschiedenen Kegelmäntel geben die Reflexionen der verschiedenen Ordnungen an. Betrachten wir den ersten und denken uns ihn auf einen zylindrischen Film aufgefangen, so wird er auf diesem eine gerade Linie einzeichnen, die an allen Stellen von gleichem Schwärzungsgrad ist. Der Öffnungswinkel 2ϱ dieses Kegels ergänzt sich mit dem in Gleichung (1) eingeführten Winkel 2μ auf 180°. Die beiden geraden Linien am Film sind die beiden ersten Schichtlinien des Diagramms Fig. 264; ihr Winkelabstand ist durch (1') gegeben, Gl. (1) ist mit Gl. (30) auf S. 296 identisch. Geht man zu höheren Schichtlinien (Interferenzkegel mit geringerem Öffnungswinkel 2ϱ) über, so erhält man die Gleichung

$$J = \frac{n\lambda}{\sin\mu_n}. \qquad (2)$$

Sämtliche Schichtlinien, die von einem linearen Gitter erzeugt werden, müssen sich also durch ein System von Gleichungen der Form (2) wiedergeben lassen, wenn es entlang der der Drehachse parallel liegenden kristallographischen Richtung nur eine Intensitätsperiode gibt, wenn also der Kristall z. B. nicht verzwillingt ist oder aus mehreren Substanzen oder Modifikationen besteht.

Da aber das Gitter in Wirklichkeit nicht nur aus *einem* Faden, sondern aus sehr vielen nebeneinandergestellten linearen Gittern besteht, müssen wir uns fragen: was geschieht, wenn man parallel zu dem einen Gitter eine große Menge anderer in ganz bestimmter Weise hinzustellt und sie alle zusammen belichtet. Bei der Antwort können wir uns auf einen Satz berufen, der auf S. 316 abgeleitet worden ist: Daß nämlich bei der *Ineinanderstellung mehrerer Gitter niemals neue Interferenzrichtungen hinzukommen, sondern bloß solche Richtungen wegfallen können.*

So ist es auch hier: dadurch, daß man den einzelnen Faden durch Translation zu einem Raumgitter ausbaut, werden an sehr vielen Stellen des Interferenzkegels in Fig. 265 die jetzt viel anspruchsvolleren Interferenzbedingungen nicht mehr erfüllt sein, und es wird in diesen Richtungen Auslöschung eintreten. Die früher gleichmäßig durchgezogenen Schichtlinien werden daher in Wirklichkeit nur an gewissen Punkten vorhanden sein, während in den Zwischenräumen Auslöschung der Interferenzintensität eintritt. Gerade dies ist aber in dem Diagramm der Fig. 264 auch der Fall. In welchen speziellen Fällen Interferenzintensität übrig bleibt, das hängt ganz von der Art und Weise ab, wie in dem Raumgitter die einzelnen Gitterfäden nebeneinander angeordnet sind und führt daher in die Einzelheiten des Gitterbaues hinein. *Für die jetzt aufgeworfene Frage nach der Identitätsperiode auf der Drehachse wird aber diese spezielle Lage der Interferenzflecke gar nicht benutzt, sondern bloß ihr geometrischer Ort, ihre Anordnung auf parallelen Schichtlinien.* Diese hängen aber von nichts anderem ab, als von dem Abstand identischer Gebilde auf der Richtung der Drehachse.

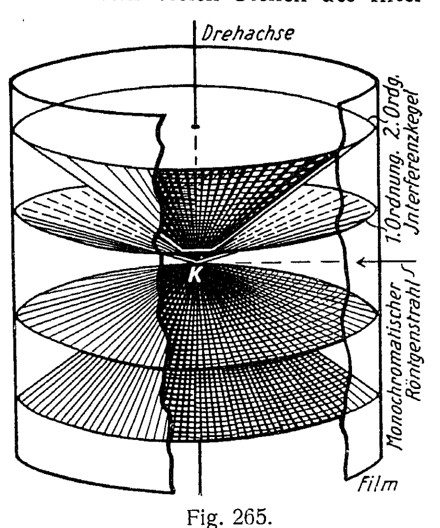


Fig. 265.
Entstehung der „Schichtlinien" auf einem zylindrischen Film.

Man kann sich die Aussage der Gleichung (1) auch direkt aus den LAUEschen Gleichungen auf S. 306 klar machen. Diese Gleichungen geben die Richtung eines Interferenzstrahles dadurch völlig an, daß sie für die Komponenten des Vektors $\mathfrak{s}$ bestimmte Werte liefern, wenn die übrigen Parameter dieser drei Gleichungen in irgendwelcher Weise gegeben sind. Wenn man sich aber für die genaue Lage der Interferenzen gar nicht interessiert, sondern nur wissen will, welches ihr geometrischer Ort ist, wenn man die eine Kristallachse festhält und die anderen alle bei dieser Festhaltung noch möglichen Werte einnehmen läßt (wenn man also den Kristall um AP (Fig. 242) als Achse dreht), wird der geometrische Ort der Interferenzen nur mehr durch die erste Gleichung bestimmt:

$$a(\alpha - \alpha_0) = n\lambda .$$

Diese Gleichung stellt Kreiskegel um die Drehachse als Achse dar, die sich auf dem zylindrischen Film als gerade Linien einzeichnen. Auf diesem geometrischen Ort der Interferenzen entsteht dann ein *wirklicher* Interferenzfleck, wenn

während der Drehung auch die beiden anderen Gleichungen in einem bestimmten Augenblick erfüllt sind. Verwendet man aber den Schichtlinienabstand allein, so hat man die Aussage der ersten Gleichung von der der beiden anderen abgetrennt und kann die Identitätsperiode auf der Richtung der Drehachse gesondert bestimmen.

Man sieht daraus sofort, daß man auf diesem Wege die drei Kantenlängen des Elementarkörpers in drei getrennten Diagrammen gesondert vermessen kann, ohne daß die Resultate irgendwie voneinander abhängen, wenn man drei Drehdiagramme um die drei kristallographischen Achsenrichtungen herstellt, was beim Vorliegen eines wohlausgebildeten, goniometrisch vermeßbaren Kristalles in allen Fällen möglich ist.

Bei der Durchführung dieser Methode kommt es darauf an, Diagramme zu erhalten, in denen man den Abstand der symmetrisch zum Äquator gelegenen Schichtlinien gut vermessen kann. Hierzu sind drei Eigenschaften des Bildes erforderlich:

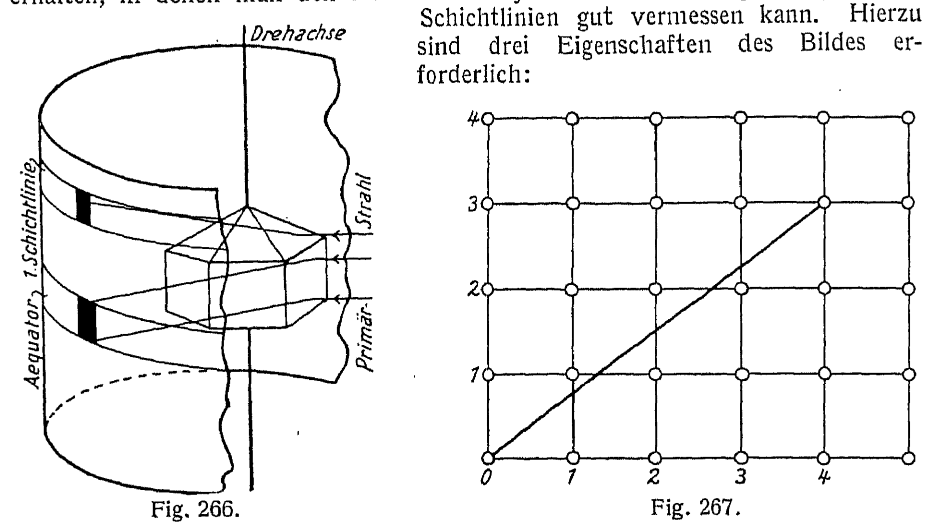


Fig. 266. Fig. 267.

Fig. 266. Interferenzen auf dem Äquator entstehen durch Reflexion an den Ebenen, die der Zone der Drehachse angehören.

Fig. 267. Richtung [3 4 0] in einem quadratischen Netz.

1. die Schichtlinien müssen mit Punkten dicht belegt sein,
2. sie müssen sich über die ganze Breite des Bildes als gerade (unaufgespaltene) Linien verfolgen lassen,
3. die einzelnen Punkte der Schichtlinien dürfen nicht zu groß sein und müssen eine genaue Vermessung ihrer Mitte gestatten.

Die Erfüllung der ersten Bedingung knüpft an die Frage an: wann ist eine Schichtlinie mit Punkten dicht belegt und wann nicht? Die Antwort gibt die folgende an die Fig. 266 anschließende Bemerkung. Auf den „Äquator" eines Drehdiagramms reflektieren alle Ebenen, deren Normalen senkrecht zur Drehachse stehen, das sind alle Ebenen, die der Zone der Drehachse angehören. Wenn die Drehachse die kristallographischen Indizes $[u\,v\,w]$ hat, so sind es diejenigen Ebenen $(h\,k\,l)$, die der Bedingung

$$h\,u + k\,v + l\,w = o \tag{3}$$

genügen. Wenn man z. B. als Drehachse eines tetragonalen Kristalls die c-Achse [001] wählt, so sind es die Ebenen $h\,k\,0$; also z. B.: 100, 110, 200, 210, 220, 310, 320 usw. Es befinden sich hierunter sehr viele niedrig indizierte Netzebenen, deren Netzebenenabstand verhältnismäßig groß ist, die also nach Gleichung III. und IV. in Tabelle 85 auf S. 263 mit Massenpunkten relativ dicht belegt sind

Sie erzeugen bei der Reflexion besonders intensive Interferenzen, so daß man zu erwarten hat, daß der Äquator einer Drehaufnahme um die c-Achse eines tetragonalen Kristalls bei geeigneter Wahl der Wellenlänge mit intensiven Interferenzpunkten dicht belegt sein und daher als gerade Linie gut zum Ausdruck kommen wird. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man z. B. die Richtung [435] als Drehachse wählt. Hier werden diejenigen Ebenen auf den Äquator reflektiert, deren Indizes $(h\,k\,l)$ die Bedingung

$$4h + 3k + 5l = o \tag{4}$$

erfüllen. Man kann von diesen Ebenen wiederum eine beliebige Zahl hinschreiben, aber die Indizes sind verhältnismäßig hoch. Die am niedrigsten indizierte Netzebene dieser Zone ist nämlich bereits (340), die nächste (305). Was hat dies für Folgen?

In der Fig. 267 ist ein quadratisches Gitternetz gezeichnet, das man sich durch Übereinanderschichtung vieler solcher Netze zu dem tetragonalen Gitter, von dem die Rede ist, erweitert denken kann. Die tetragonale Achse steht senkrecht zur Zeichenebene, dann sind die Spuren aller Ebenen, die ihrer Zone angehören, beliebige rationale Gitterrichtungen in der Zeichenebene, also z. B. die Richtungen [100], [110], [210] usw. Man sieht, daß auf diesen Richtungen sehr häufig Punkte aufeinanderfolgen, daß also die ihnen entsprechenden Netzebenen dicht mit Atomen belegt sind. Man sieht auch, daß die Netzebenenabstände der dieser Zone angehörigen Ebene groß sind und nur allmählich kleiner werden. Bei einer bestimmten Wellenlänge können nach dem BRAGGschen Gesetz nur diejenigen Netzebenen reflektieren, für die

$$\frac{\lambda}{2d} < 1 \tag{5}$$

ist. Denn es gilt

$$\frac{\lambda}{2d} = \sin\vartheta$$

und der $\sin\vartheta$ muß stets kleiner als Eins bleiben [61]. Wieviele reflexionsfähige Netzebenen einer Zone angehören, hängt also davon ab, wieviel Netzebenen es gibt, deren d-Werte so groß sind, daß sie die Bedingung (5) erfüllen. Wenn man um die tetragonale Achse dreht, so schreitet die Indizessumme der verschiedenen Ebenen ihrer Zone nur sehr langsam fort (vgl. die obige Zusammenstellung), und es gibt daher viele Netzebenenabstände, die groß genug sind, um der Bedingung (5) zu genügen: Die Zone ist reich an reflexionsfähigen Netzebenen und der Äquator daher mit Interferenzpunkten dicht belegt.

Dreht man aber, wie angenommen, um die Richtung [435], so sind die beiden ersten am Äquator liegenden Ebenen [340] und [305]. Ihre Indizessumme unterscheidet sich voneinander sehr stark; sie liegen also am Äquator weit voneinander entfernt, und es wird nur sehr wenige Ebenen geben, die die Bedingung (4) erfüllen und deren d-Werte überhaupt noch klein genug sind, um sie zur Reflexion kommen zu lassen. Der Äquator wird nur zwei oder drei Interferenzflecke aufweisen, so daß man nicht den Eindruck einer deutlichen, durch viele Punkte markierten geraden Linie aus der Betrachtung des Bildes erhält. Dasselbe gilt auch für die Zahl der auf den Schichtlinien liegenden Interferenzen. Dreht man um die Richtung $[u\,v\,w]$, so liegen nämlich auf der n-ten Schichtlinie alle diejenigen Ebenen $(h\,k\,l)$, deren Indizes die Gleichung

$$h\,u + k\,v + l\,w = n \tag{6}$$

erfüllen. Es sind wiederum, wie beim Äquator, dann zahlreiche intensive Flecke auf den Schichtlinien zu erwarten, wenn u, v und w kleine Zahlen bzw. zum Teil Null sind, hingegen nur wenige, wenn um eine hochindizierte Richtung gedreht wird.

Man kann diesen Sachverhalt auch begreifen, wenn man an die Gleichung (5) folgende Überlegung anschließt. Ein Kristallgitter von gegebenen Dimensionen erzeugt von einer Wellenlänge λ nur eine ganz bestimmte Zahl von Interferenzen, es sind dies z. B. alle von einem pulverförmigen Präparat hervorgerufenen DEBYE-SCHERRER-Kreise, da bei dieser Anordnung alle Ebenen, deren d-Werte die Gleichung (5) erfüllen, auch wirklich zur Reflexion kommen können. Bei einem gedrehten Einkristall ist dies nicht der Fall, da z. B. bei der Drehung eines tetragonalen Kristalls um die c-Achse die Ebene (001) dem Primärstrahl dauernd parallel liegt und ihn daher nicht reflektieren kann. Es wird aber bei geeigneter Wahl der Wellenlänge stets nur wenige Ebenen geben, die nicht in reflexionsfähige Lage kommen, weitaus die meisten Netzebenen, welche die Bedingung (5) erfüllen, gelangen auch tatsächlich zur Reflexion; ihre Zahl sei N. Fängt man sie auf einem kugelförmig um das Präparat herumgelegten Film auf, so erhält man auf ihm N-Interferenzpunkte. Dreht man um eine niedrig indizierte Richtung, so ist der Abstand aufeinanderfolgender identischer Punkte auf der Drehachse klein; im Falle der c-Achse des Pentaerythrits z. B. 8,76 Å. Nach der Gleichung (1) auf S. 331 ist der Winkelabstand der beiden ersten Schichtlinien voneinander umgekehrt proportional der Identitätsperiode auf der Drehachse, also verhältnismäßig groß. Auf dem Film können also nur wenige Schichtlinien — z. B. drei oberhalb und drei unterhalb des Äquators — auftreten. Die N im ganzen auf dem Film vorhandenen Interferenzen verteilen sich also auf 7 Linien, so daß auf jede $\frac{N}{7}$ Flecke zu liegen kommen.

Dreht man um eine hochindizierte Richtung, z. B. um [571], so ist die Identitätsperiode auf dieser Richtung sehr groß, beim Pentaerythrit z. B. über 25 Å. Nach der Gleichung (1) ist der Winkelabstand der beiden ersten Schichtlinien für diesen Fall nur wenige Minuten, so daß auf demselben Film wie früher nicht je drei, sondern etwa je 20 Schichtlinien über und unter dem Äquator zu liegen kommen. Da im ganzen wiederum etwa N Interferenzpunkte vorhanden sind, befinden sich jetzt auf jeder Schichtlinie nur $\frac{N}{41}$ Punkte. Bei der Drehung um höher indizierte Richtungen rücken sie Schichtlinien immer näher aneinander, während jede einzelne aus immer weniger Punkten besteht; das charakteristische Aussehen des Bildes: die Anordnung aller Interferenzen auf geraden parallelen Linien geht hierbei verloren und die sichere Vermessung des Abstandes der Schichtlinien wird unmöglich.

Daraus folgt: Man kann mit Hilfe der Schichtlinienmethode nur Identitätsperioden auf niedrig indizierten Richtungen vermessen. Dies tut jedoch der Brauchbarkeit dieser Methode keinen Abbruch, da ja auch physikalisch nur die niedrig indizierten kristallographischen Richtungen von Bedeutung sind und speziell für Strukturbestimmungen ihre Kenntnis am wichtigsten ist. Insbesondere werden ja, wie schon auf S. 249 erwähnt, die kristallographischen Achsen stets so gewählt, daß ihre Zonen möglichst flächenreich sind, so daß man bei der Drehung um die Achsenrichtungen immer wohlausgebildete Schichtliniendiagramme erwarten darf.

In welcher Weise sich ein Drehdiagramm um eine flächenreiche Zonenachse von einem um eine hochindizierte Richtung unterscheidet, mögen die beiden Figg. 268 und 269 zeigen. Die Fig. 268 zeigt ein Drehdiagramm eines rhombischen, nadelförmigen Sillimanitkristalles, der um die c-Achse (Nadelachse) gedreht worden ist; die Interferenzen sind recht deutlich auf „Schichtlinien" angeordnet, die sich allerdings nicht über die ganze Breite des Diagrammes unaufgespalten erstrecken. Die Fig. 269 ist ein mit derselben Strahlung, in derselben Kammer, mit

demselben Kristall aufgenommenes Bild, bei dem die Drehachse parallel der Richtung [796] lag. Man sieht, daß der Charakter eines Schichtliniendiagrammes verloren gegangen ist, und daß es völlig willkürlich wäre, aus den unregelmäßig verteilten Punkten auf einen bestimmten Schichtlinienabstand zu schließen: Die Auswertbarkeit eines Schichtliniendiagrammes ist in hohem Maße eine Frage der sorgfältigen Kristalljustierung, eine Eigenschaft, die auch bei Laue-Diagrammen besonders hervorzuheben ist, denn genau dieselben verhängnisvollen Folgen für die Auswertbarkeit der Diagramme hat es auch, wenn es bei der Einstellung des Kristalls nicht gelungen ist, die gewählte kristallographische Richtung genau parallel der Drehachse zu justieren, so daß eine kleine Abweichung zwischen den beiden Richtungen besteht. Wenn nämlich

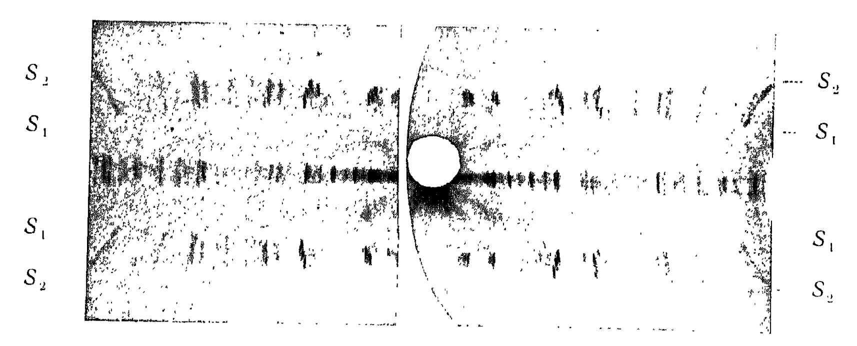


Fig. 268.
Drehdiagramm von Sillimanit um die Richtung [0 0 1].

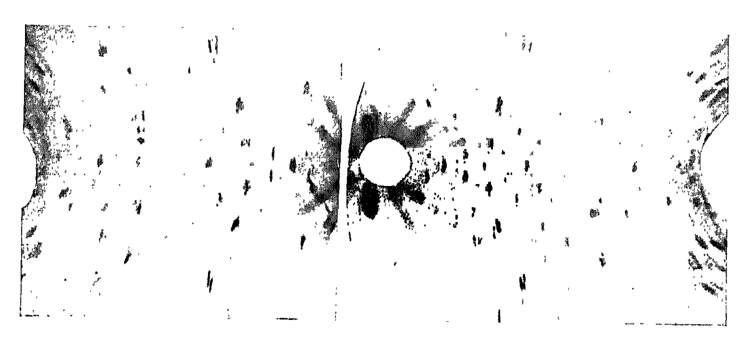


Fig. 269.
Drehdiagramm desselben Kristalles um eine „irrationale“ Richtung.

z. B. bei der Drehung eines tetragonalen Kristalls um die c-Achse in einer bestimmten Stellung eine Ebene $(h\,k\,o)$ auf den Äquator reflektiert, so wird sie bei geringer Abweichung der Drehachse von der c-Richtung in einer sehr ähnlichen Stellung ein wenig über den Äquator, das andere Mal (nach Drehung des Kristalls um etwa 180°) um denselben Betrag unter dem Äquator reflektieren. Die Interferenz, die früher durch das Zusammenfallen der Reflexionen in bestimmter Kristallstellung am Äquator zustande gekommen war, wird jetzt in zwei Punkte aufgespalten sein, die über und unter dem Äquator liegen, und deren gegenseitige Entfernung davon abhängt, wie weit und in welcher Richtung die Drehachse von der einzuhaltenden Kristallrichtung abweicht. Ebenen, die bei exakter Einstellung auf die gleiche Schichtlinie reflektieren würden, haben jetzt verschiedene μ-Werte. Bezeichnet man die kristallographischen Indizes der tatsächlich eingestellten Drehachse mit $[r\,s\,t]$, die (im allgemeinen irrationalen) Indizes der

Normalen einer Netzebene $(h\,k\,l)$ mit $[u\,v\,w]$, so ist z. B. im rhombischen System der Winkel μ für die Ebene $(h\,k\,l)$

$$\cos\mu = 2\sin\frac{a^2 u r + b^2 v s + c^2 w t}{\sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + w^2 c^2}\ \sqrt{a^2 r^2 + b^2 s^2 + c^2 t^2}}. \tag{7}$$

Hätte diese Ebene auf den Äquator reflektieren sollen, so ist hierdurch der Aufspaltungswinkel direkt gegeben. Die Figg. 270 a und b zeigen Drehdiagramme, deren Einstellung so gut war, daß man auch an den Reflexionen mit den größten Ablenkungswinkeln noch nichts von einer Aufspaltung merken kann, während z. B. das Drehdiagramm der Fig. 268 eine deutlich sichtbare Aufspaltung der weiter abgelenkten Interferenzpunkte erkennen läßt. Die Brauchbarkeit der Diagramme nimmt mit steigender Aufspaltung rasch ab. Es genügt meist schon, eine Ablenkung von 2—3° von der richtigen kristallographischen Richtung, um das Bild ganz unbrauchbar zu machen. Es ist daher wichtig, Vorrichtungen zu besitzen, die eine genaue Justierung der Kristalle ermöglichen, und es hat die Schichtlinienmethode nur bei der Untersuchung solcher Substanzen einen raschen Erfolg, bei denen man die wichtigsten Kristallrichtungen irgendwie erkennen kann, also besonders im Falle des Vorliegens wohlausgebildeter Kriställchen mit erkennbaren Flächen und Kanten. Gelegentlich der Beschreibung der Aufnahmeapparate und Aufnahmeverfahren soll auf die Vorrichtungen, die für hinreichend genaue Justierung der Kriställchen in Frage kommen, noch näher eingegangen werden.

Wenn der reflektierende Kristall von dem Röntgenstrahlbündel völlig umhüllt und die Strahlung nur wenig absorbiert wird, ist jeder einzelne Punkt des Kristalls Ausgangspunkt eines reflektierten Strahles, so daß sich der ganze Kristall in seiner natürlichen Form auf dem Film abbildet, und zwar in jeder Richtung gerade so, wie er sich im Moment der Reflexion auf diese Richtung projiziert. Die Form der Flecke hängt also mit der Kristallform eng zusammen, solange der ganze Kristall beleuchtet wird. Die beiden Fig. 270 a und b lassen dies deutlich erkennen. Die erstere zeigt ein Drehdiagramm von Quarz, das mit einem nadelförmigen Kristall erhalten wurde, wobei die Drehachse mit der Nadelachse zusammenfiel. Alle Interferenzen sind kleine Striche parallel zur Drehachse, die als optische Bilder des Kristalls aufzufassen sind. Die zweite Figur zeigt ein Drehdiagramm von Carborund[1], bei dem der untersuchte Kristall ein Plättchen war, das um die Normale der Plättchenebene gedreht wurde. Die Interferenzflecke sind hier wiederum kleine Striche, aber sie liegen senkrecht zur Drehachse, da sich jetzt die Projektion des Blättchens in dieser Weise darstellt. Wenn man es auf die Vermessung des Schichtlinienabstandes abgesehen hat, so sind Bilder von der letzteren Art am günstigsten, da die Entfernung solcher Schichtlinien voneinander besser definiert ist, als die Entfernung von Schichtlinien, wie sie die Fig. 270 a zeigt. Bei diesen letzteren ist es für die Vermessung am besten, zuerst auf einem Pauspapier die Mittellinien der einzelnen Schichtlinien einzuzeichnen und dann die Entfernung dieser Geraden als Schichtlinienabstände anzunehmen.

Da der Kristall auf den Film geometrisch abgebildet wird, ist auch die Größe der zu erwartenden Flecke von seiner Größe abhängig. Wenn das einfallende monochromatische Licht genau parallel wäre, so wäre die Größe des Interferenzpunktes $(h\,k\,l)$ gleich der Projektion des Kristalls in der Richtung der Reflexion $(h\,k\,l)$, wobei der Kristall in bezug auf den einfallenden Strahl in die Lage zu bringen ist, in der er gerade die Reflexion $(h\,k\,l)$ erzeugt. Ist er nadelförmig, so ist die Breite der Reflexion gleich der Nadelbreite, und ihre Länge gleich der Länge des bestrahlten Stückes der Nadel. Das gilt bei guten Einkristallen in erster Näherung, unabhängig von der Entfernung des Films vom Kristall. Nur wenn man die durch die Brechung hervorgerufene Winkelverbreiterung der Reflexion

[1]) Für die Überlassung dieses schönen Diagrammes ist der Verfasser Herrn Dr. H. Ott zu herzlichem Dank verpflichtet.

und die natürliche Breite der Röntgenlinien mit berücksichtigt, findet man, daß auch im Falle streng paralleler Primärstrahlung die Interferenzstrahlen eine gewisse Divergenz besitzen, die aber infolge ihrer Kleinheit (von 10—20 Sekunden) bei Drehkristallaufnahmen gar nicht bemerkbar werden kann.

Das einfallende Licht ist aber nie ganz parallel, sondern besitzt einen bestimmten Öffnungswinkel, so daß an einer ganz bestimmten Stelle des Kristalls

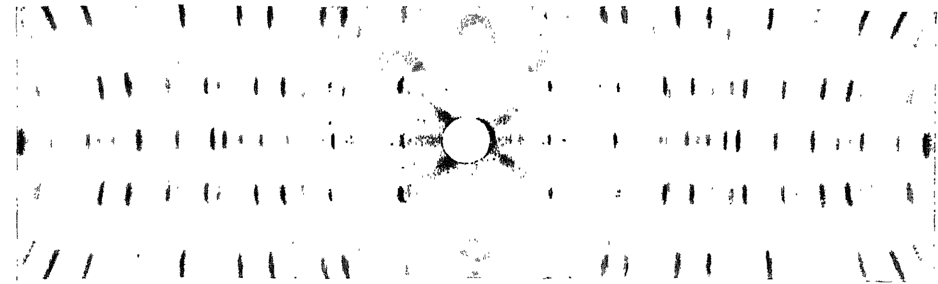


Fig. 270a. Drehdiagramme von Quarz um die hexagonale Achse.

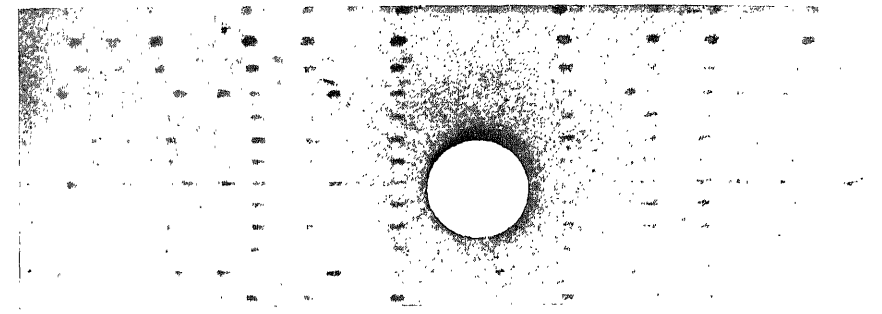


Fig. 270b. Drehdiagramm von Karborund um die hexagonale Achse. (Nach H. OTT.)

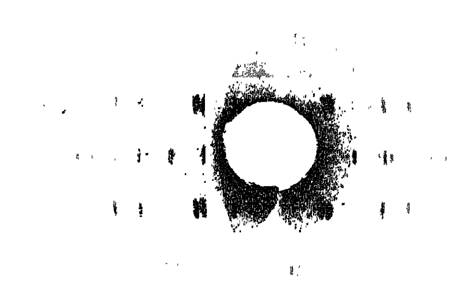


Fig. 271. Drehdiagramm von Tetraphenylsilikan um die tetragonale Achse.

Licht unter verschiedene Winkel auftrifft. Der Reflexionsvorgang ist daher nicht auf einen ganz bestimmten Zeitpunkt beschränkt, sondern spielt sich während eines kleinen Bereichs der Kristalldrehung ab, der so viele Winkelgrade beträgt, als der Konvergenzbereich des Lichtbündels in dem betreffenden Punkt des Kristalls ausmacht. Man wählt meist Blenden, die einen Bereich von etwa 4—8^0 besitzen. In erster Näherung kann man sich die Größe einer Reflexion dann so entstanden denken, daß zunächst die Abbildung des Präparates mit parallelem

Licht vor sich geht und auf jeder Seite eine Verbreiterung durch den Öffnungswinkel des Primärstrahles hinzutritt.

Dieser Umstand hat zur Folge, daß man durch bloßes Vergrößern des Kammerradius keine höhere Auflösung erreichen kann. Dies kann nur durch Verengerung der Blende bzw. durch Verwendung einer größeren Wellenlänge geschehen. Letzteres Mittel ist besonders wirksam, da sich alle Dimensionen des Bildes bei festgehaltenem Kammerradius direkt proportional der verwendeten Wellenlänge verändern. Hat man Identitätsperioden zu vermessen, die sehr groß sind, z. B. über 10 Å, so ist es empfehlenswert, die längsten in Luft noch möglichen Wellen zu verwenden; es sind dies die K-Strahlungen von Eisen, Chrom und Titan.

Wenn man die Schichtlinien recht genau vermessen will, ist es vorteilhaft, und bei großen Identitätsperioden sogar oft notwendig, sehr kleine Kristalle und sehr enge Blenden zu wählen. Mit der Größe der Kriställchen kann man hierbei unter Umständen sehr stark heruntergehen, so ließen sich noch Splitter von nur $^1/_2$ mm Maximalausdehnung, die in anderen Richtungen noch wesentlich kleiner sind, z. B. $^1/_2$ mm lange Nadeln von Hexabrombenzol, deren Durchmesser bloß 0,1 mm betrug, oder ein 1 qmm großes Plättchen von Graphit, deren Dicke bloß etwa 0,1 mm betrug, mit hinreichender Genauigkeit justieren.

Die direkte Vermessung von Identitätsperioden aus Schichtliniendiagrammen gestattet auch noch gewisse Aufgaben zu lösen, die häufig von kristallographischem oder chemisch-physikalischem Interesse sind und nicht direkt auf eine Strukturbestimmung abzielen. Es ist schon in einem vorangegangenen Kapitel erwähnt worden, daß man zwischen äußeren Wachstumsformen und Gitterbau einen engen Zusammenhang erwarten kann, und daß besonders kurze Identitätsperioden des Gitters sich stets als bevorzugte Kantenrichtungen im Scheinkontinuum ausdrücken sollten. Eine extreme Wachstumserscheinung bieten die prismatisch nadelförmigen Kristalle, bei denen eine bestimmte kristallographische Richtung besonders hervorgehoben erscheint. Ist es auch im Gitter eine besonders ausgezeichnete Richtung?

Um dies zu prüfen, wurden von einer großen Zahl nadelförmiger Kristalle die Identitätsperioden in der Nadelachse und die Identitätsperioden senkrecht hierzu nach der eben geschilderten Methode vermessen. Die Tabelle 59 zeigt das Ergebnis. Man sieht, daß in allen untersuchten Fällen eine besonders kurze Translation in der Richtung der Nadelachse liegt, und man kann auch bemerken, daß die Bevorzugung des nadelförmigen Habitus um so deutlicher ist, je kürzer die Periode auf der Nadelachse im Verhältnis zu den anderen Identitätsabständen des Gitters ist. Diese Erfahrung bestätigt also die früher gemachte Annahme, daß makroskopisch besonders bevorzugte Richtungen im Gitter auch relativ dicht belegte Gerade sind. Durch eine ähnliche Versuchsreihe hat sich ergeben, daß die Normalen von Blättchenebenen bei ausgesprochen blättchenförmig kristallisierenden Körpern meist verhältnismäßig lange, also schwach belegte, Gitterrichtungen darstellen [78].

Tabelle 59.

Nadelförmig:			Blättchenförmig:		
Substanz	Nadelachse	Andere Perioden	Substanz	Blättchennormale	Andere Perioden
C_6Cl_6	3,84	8,06 16,6	CBr_4 monoklin	12,10	10,2 3,4
C_6Br_6	4,04	8,44 17,3	Graphit	6,79	4,26 2,46
Harnstoff . . .	4,70	5,63	MoS_2	12,3	3,15
Metaldehyd . .	4,10	10,36			
Antophyllit . .	5,27	8,70 12,4	Carborund . .	15,3	3,10

Außer Kanten und Wachstumsrichtungen treten Gitterrichtungen auch noch physikalisch bei mechanischer Beanspruchung von Kristallen besonders in Erscheinung: nämlich als Gleitrichtungen. Untersuchungen der letzten Jahre haben auf röntgenographischem Wege sichergestellt, daß bei mechanischer Beanspruchung von Kristallen die plastische Deformation dadurch erfolgt, daß, wie die Kristallographen schon früher annahmen, gewisse Ebenen sich als Gleitebenen bestätigen. Es können in ihnen makroskopisch meßbare Verschiebungen in bestimmten Richtungen, den Gleitrichtungen, erfolgen, die nicht zu einem Aufhören des Kristallzusammenhaltes führen. Diese Gleitrichtungen lassen sich mit Hilfe der Schichtlinienmethode dann sehr bequem bestimmen, wenn man das Gitter der vorliegenden Substanz kennt, und wenn sie durch Streifungen oder aus der Form des beanspruchten Objektes so gut sichtbar werden, daß man sie mit einiger Genauigkeit parallel der Drehachse justieren kann. Dies ist sehr häufig der Fall. Man kann dann aus einem Drehdiagramm den Identitätsabstand längs der Gleitrichtung direkt vermessen und durch Vergleich mit den vorhandenen Perioden des Gitters sie auch kristallographisch indizieren [79].

Bei natürlichen Wachstumsformen kommt es häufig vor, daß viele kleine Kriställchen mit einer kristallographischen Richtung einander parallel liegen, wie dies z. B. beim Asbest besonders deutlich der Fall ist. Auch bei der Abkühlung künstlich hergestellter Gußstücke findet man häufig derartig büschelförmige Kristallaggregate. In solchen Fällen ist es leicht möglich, zu bestimmen, welche kristallographische Richtung hier physikalisch als Wachstumsrichtung besonders ausgezeichnet ist, wenn man das Kristallgitter der Substanz kennt und ein Drehdiagramm um die Wachstumsrichtung herstellt [80].

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Bestimmung von Translationen aus Schichtliniendiagrammen bietet sich z. B. im folgenden Fall: die monokline Modifikation von CBr_4 hat die Eigenschaft, beim Umwandlungspunkt (46^0) in die kubische Modifikation überzugehen, wobei sich die äußere Form des Kristalls, von einer gewissen Volumsvergrößerung abgesehen, wenig ändert. Justiert man nun einen monoklinen Kristall von CBr_4 mit seiner b-Achse in Richtung der Drehachse einer Drehkammer, so kann man durch ein monochromatisches Diagramm die Identitätsperiode auf der b-Achse bestimmen; sie beträgt 3,41 Å. Nun steigert man, ohne den Kristall zu berühren, die Temperatur über den Umwandlungspunkt und wiederholt die Aufnahme. Findet eine gesetzmäßige Umorientierung des monoklinen in den kubischen Kristall statt, so kann man feststellen, in welche kristallographische Richtung des kubischen Systems sich die b-Achse der monoklinen Modifikation umgewandelt hat. Durch Wiederholung des Versuches mit einer anderen Richtung als Drehachse ist dann vollkommen festgelegt, wie sich das monokline Gitter in das kubische umwandelt.

In Wirklichkeit stellte sich bei der Durchführung dieses Versuches heraus, daß der Kristall bei der Umwandlung unter Beibehaltung seiner äußeren Form in eine Menge kleiner kubischer Kriställchen zerfällt, und daher bei der zweiten Aufnahme ein Debye-Scherrer-Diagramm liefert. Man kann dieses Verhalten verstehen, wenn man sich vorstellt, daß beim Umwandlungspunkt das monokline Gitter plötzlich an sehr vielen Stellen gleichzeitig instabil wird und Keime für die entstehende kubische Modifikation bildet. Diese wachsen sich zu kleinen Kriställchen aus, die sich infolge der niedrigen Temperatur nicht durch Sammelkristallisation zu größeren Individuen vereinigen können. Erhöht man nach diesem zweiten Versuch die Temperatur des Präparates, hält sie für einige Zeit bei 70^0, kühlt dann wieder bei etwa 50^0 ab, und wiederholt die Aufnahme der kubischen Modifikation, so findet man, daß sich zwar nicht ein einziger Kristall, aber doch im wesentlichen wenige große Kristalle gebildet haben, deren Orientierung aber in bezug auf die gewählte Drehachse keine Gesetzmäßig-

keit zeigt: das erhaltene Schichtliniendiagramm enthält ein unentwirrbares Durcheinander von regellos gelegenen Interferenzpunkten. Es kann natürlich aus diesem Verhalten das CBr_4 bei seinem Umwandlungspunkt keineswegs darauf geschlossen werden, daß sich alle anderen Substanzen bei ihren Umwandlungspunkten ebenso verhalten, vielmehr erscheint eine systematische Untersuchung der hier vorliegenden Verhältnisse von großem Interesse. Sie läßt sich, wie das eben erwähnte Beispiel des CBr_4 zeigt, mit Hilfe der geschilderten Methode recht leicht und vor allem sehr sicher durchführen. Diese Beispiele, die sich noch um einige andere vermehren ließen, zeigen, daß man häufig von der Möglichkeit, Identitätsperioden in einfacher Weise zu vermessen, Gebrauch machen kann.

Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, daß es beim Vorliegen guter mit kleinen Kristallen aufgenommener Diagramme möglich ist, die Perioden bis auf etwa 2 % zu vermessen. Dies ist eine nicht sehr große Genauigkeit, und es werden Fälle vorkommen, in denen man sich mit ihr nicht zufrieden geben will. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, die Ergebnisse der Schichtlinienvermessung durch Hinzunahme der spektroskopischen Methode zu ergänzen.

2. Die Verwendung von Spektraldiagrammen bei der Bestimmung der Elementarkörperkanten.

Wenn man die Identitätsperiode auf einer bestimmten kristallographischen Richtung bis auf etwa 2 % kennt, und nunmehr an der Ebene senkrecht zu dieser Richtung in einem Röntgenspektroskop Licht von bekannter Wellenlänge reflektiert, so kann man nach der BRAGGschen Beziehung den Netzebenenabstand der reflektierenden Netzebenen, also den Netzebenenabstand in derjenigen kristallographischen Richtung genau vermessen, in der man die Identitätsperiode bereits angenähert kennt. Dies kann nach irgendeinem der schon beschriebenen spektroskopischen Verfahren — jonometrisch oder photographisch — geschehen. Da man es hier zunächst nur auf die genaue Lage der Linien abgesehen hat, wird man wohl eine photographische Methode bevorzugen und z. B. mit einem SEEMANNschen Schneidenspektrographen die Abstände derjenigen Netzebenen vermessen, in deren Normalrichtung man den Identitätsabstand kennt. Dies kann man ohne besonders komplizierte Vorrichtungen mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 % tun.

Da nun die Translation auf einer bestimmten Richtung immer nur gleich oder ein ganzzahliges Vielfaches des Netzebenenabstandes in dieser Richtung sein kann, ist durch diese beiden Vermessungen zweierlei gegeben. Erstens kennt man jetzt genau die Identitätsperiode auf der fraglichen Richtung, d. h. man kann die Kantenlängen des Elementarkörpers nunmehr auf etwa 0,1 % genau angeben, und zweitens weiß man, wie in den untersuchten Richtungen die aufeinanderfolgenden translatorisch identischen Netzebenen durch dazwischenliegende nicht translatorisch identische unterteilt sind. Man kennt also das Verhältnis Netzebenenabstand d zu Identitätsperiode J. Gerade die Kenntnis dieses Verhältnisses ist aber für die im zweiten Schritt durchzuführende Raumgruppenbestimmung wichtig, da (S. 327) sich darauf die Unterscheidung von Drehachse und Schraubenachse bzw. von Spiegelebene und Gleitspiegelebene gründet. Es ist also von großem Werte, bei möglichst vielen niedrig indizierten Richtungen auf dem geschilderten Weg dieses Verhältnis festgelegt zu haben.

Man kann auch aus solchen Spektraldiagrammen nach Vermessung einer genügend großen Zahl von Netzebenenabständen die Kantenlängen des Elementarkörpers auf indirektem Wege bestimmen, ein Vorgehen, das immer dann am Platze ist, wenn man sich aus irgendwelchen Gründen der direkten Vermessung der Identitätsperiode aus den Schichtliniendiagrammen nicht bedienen kann oder will.

Man geht hierbei von der Gleichung (14) auf S. 275 oder (16) auf S. 276 aus, mit Hilfe derer man alle Netzebenenabstände des Gitters wiedergeben kann durch die drei reziproken Vektoren, also z. B. im rhombischen Fall durch das Gleichungssystem

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \tag{8}$$

Es stellt ein System homogener quadratischer Gleichungen dar, durch das jeder Netzebenenabstand d wiedergegeben werden kann durch die drei Grundperioden a, b, c des rhombischen Gitters und durch seine Indizes $(h\,k\,l)$. Wenn man z. B. bei einem Barytkristall an den Flächen (100) und (001), die makroskopisch als Wachstumsflächen auftreten, reflektiert, so erhält man als Netzebenenabstände die Größen $d_{100} = 4{,}42$ Å, $d_{001} = 3{,}56$ Å. Diesen Befund ergänzt man durch ein Spektraldiagramm an einer (010)-Ebene, die durch Anschleifen freigelegt wurde, und findet $d_{010} = 2{,}71$ Å. Durch Einsetzen dieser Werte in das Gleichungssystem (8) erhält man für die Berechnung der Grundperioden a, b und c des Gitters die drei Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} 0{,}0515 &= \frac{h^2}{a^2}, \\ 0{,}137 &= \frac{k^2}{b^2}, \\ 0{,}0795 &= \frac{l^2}{c^2}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

in denen nun noch die Größen h, k und l unbekannt sind. Über sie muß man irgendeine Annahme machen, um zu endgültigen Werten für a, b und c zu gelangen. Gerade diese Annahme ist es, die man durch die direkte Vermessung der Identitätsperioden senkrecht zur entsprechenden Netzebene vermeidet.

Die einfachste Annahme ist offenbar die, daß alle drei Zahlen gleich 1 zu setzen sind, d. h. in allen drei Fällen findet die Reflexion in erster Ordnung statt, und in allen drei Achsenrichtungen ist die Identitätsperiode gleich dem Netzebenenabstand. Diese Annahme führt zu bestimmten Werten, von a, b und c, und daher auch zu bestimmten Werten für alle anderen bis jetzt noch nicht vermessenen Netzebenenabstände d_{hkl}. Durch weitere Vermessung solcher Abstände und Vergleich der experimentell erhaltenen Werte mit demaus der Gleichung (8) folgenden, hat man nun die Berechtigung der über h, k und l in den Gleichungen (9) gemachten Annahme zu prüfen. Wenn man z. B. im Falle des Baryts nunmehr an den Ebenen (110), (101) und (011) reflektiert, so findet man d-Werte, die mit der quadratischen Form (8) nicht in Einklang gebracht werden können. Man müßte, um Übereinstimmung zu erhalten, diese drei Ebenen mit $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0)$, $(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})$ und $(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$ indizieren. Daraus geht hervor, daß die für die Achsenwahl und daher auch für die Elementarkörpergröße entscheidende Annahme über die h, k, l in den Gleichungen (9) keine glückliche war. Man wird sie also abändern, und zwar so, daß man gleich alle drei gefundenen Unstimmigkeiten beseitigt, man wird nämlich setzen:

$$h = 2, \qquad k = 2, \qquad l = 2; \tag{10}$$

es werden also jetzt in allen drei Achsenrichtungen die Identitätsperioden doppelt so groß angenommen als die Netzebenenabstände, woraus sich eine quadratische Form

$$\frac{1}{d^2} = 0{,}0128\,h^2 + 0{,}0339\,k^2 + 0{,}0197\,l^2 \tag{11}$$

ergibt. Um diese zu prüfen, hat man weitere Netzebenenabstände zu vermessen.

Reflektiert man z. B. an den Ebenen (111), (112) und (113), so erhält man für die Netzebenenabstände Werte, die sich alle mit der quadratischen Form (11) richtig wiedergeben lassen. Das Vertrauen zu dieser Form, also zu den Achsen

$$a = 8{,}85\ \text{Å}\,, \qquad b = 5{,}43\ \text{Å}\,, \qquad c = 7{,}13\ \text{Å}\,, \tag{12}$$

wird in dem Maße steigen, in dem man Netzebenenabstände vermißt, die sich durch sie richtig wiedergeben lassen. *Der Vorteil der Drehkristallmethode besteht nun eben darin, daß alle auf einem Film auftretenden Reflexionen dadurch, daß sie sich in bestimmter Weise auf Schichtlinien anordnen, eine bestimmte Identitätsperiode auf der Drehachse fordern.* Da auf solchen Bildern meist ziemlich viele Punkte vorhanden sind, bedeutet dies, daß man mit einem einzigen Bild sehr viele Netzebenen bezüglich ihres Übereinstimmens mit der Identitätsperiode auf der Drehachse prüft.

Es kommt manchmal vor, daß zwischen den deutlich und stark ausgezogenen Schichtlinien ganz schwache und ganz dünn besetzte Zwischenschichtlinien zu finden sind; sie zeigen, daß die aus den starken Schichtlinien vermessene Translation zwar für die Aufklärung aller auf *diesen* Schichtlinien liegenden Ebenen ausreichen, daß es aber noch einige wenige Ebenen gibt, deren Abstände sich nur durch Annahme der doppelten Periode richtig wiedergeben lassen. So zeigt die Fig. 268 zwischen den stark ausgezogenen Schichtlinien schwache Zwischenschichtlinien. Fast alle intensiven Ebenen liegen auf den beiden Schichtlinien $S_2 S_2$, aus denen sich eine Identitätsperiode von 2,94 berechnet, einige wenige aber auch auf den Linien $S_1 S_1$. Nimmt man die Entfernung dieser Linien als Abstand für die ersten Schichtlinien, so findet man eine doppelt so große Identitätsperiode, nämlich 5,88, als wenn man den Abstand $S_2 S_2 - S_{\bar{2}} S_{\bar{2}}$ als ersten Schichtlinienabstand annimmt. Würde man diesen Kristall mit Hilfe von Spektraldiagrammen untersucht haben, so würde man an sehr vielen Ebenen reflektieren können und immer wieder auf den Identitätsabstand 2,94 in Richtung der c-Achse kommen. *Nur wenn man an einer der wenigen, auf der ersten Schichtlinie liegenden Ebenen* reflektiert hat, wird man darauf aufmerksam, daß die Periode in der c-Richtung zu verdoppeln ist.

Häufig sind nun gerade diese in erster Ordnung auftretenden Ebenen mit Massenpunkten nicht sehr dicht belegt, was auch aus der geringen Intensität ihrer Reflexionen hervorgeht, sie treten daher nicht als Wachstumsflächen auf, so daß man sie bei der Auswahl unter Umständen übersieht. *Wenn man also die Vermessung von Netzebenenabständen allein zur Festlegung der Elementarkörperdimensionen benutzt, muß man stets trachten, möglichst viele Netzebenenabstände zu vermessen, um der Gefahr zu entgehen, einen zu kleinen Elementarkörper zu wählen.* Zahlreiche, nach dieser Methode durchgeführte Strukturbestimmungen haben gezeigt, daß man in der Tat auf diesem Wege bei nicht allzu komplizierten Verhältnissen zu den richtigen Werten für die Elementarkörperdiagramme gelangt. Sind aber die vorhandenen Kristallindividuen nicht sehr flächenreich, oder liegen besonders komplizierte Verhältnisse (niedrige Symmetrie und große Elementarkörper) vor, *so ist wohl die direkte Vermessung der Translationen mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung zu bevorzugen.*

Es ist auch möglich, aus LAUE-Aufnahmen die Größe der Elementarzelle zu bestimmen, doch setzt dieses Verfahren die vollständige Indizierung des Diagramms voraus. Andererseits wird es wohl immer gelingen, bei Kristallen, von denen man LAUE-Diagramme erhalten kann, auch Schichtliniendiagramme herzustellen, so daß es nicht zweckmäßig ist, den Elementarkörper makroskopisch vorliegender Kristalle nach der LAUE-Methode zu bestimmen. Diese Methode

ist vielmehr dann besonders wertvoll, wenn es gilt, die Symmetrien des Kristalls aufzufinden, und wenn es sich darum handelt, möglichst viele Ebenen (auch hochindizierte) zur Reflexion zu bringen. Wir werden sie daher erst im nächsten Kapitel bei der Bestimmung der Raumgruppe genauer besprechen.

C. Die Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe bei Vorhandensein mikrokristalliner Substanzen.

Welches Bild ist zu erwarten, wenn man ein Kristallpulver, dessen einzelne Teilchen unregelmäßig durcheinanderliegen, mit monochromatischem parallelem Röntgenlicht bestrahlt? Um diese Frage zu beantworten, greifen wir auf die im ersten Kapitel dieses Abschnittes besprochene Kugelprojektion eines Kristalls zurück. Wenn wir z. B. einen kleinen, oktaedrisch geformten Diamanten im Raume orientieren wollen, so kann dies durch die Polfigur der Oktaederebenen geschehen. Die Durchstoßpunkte der Normalen auf diesen Ebenen, es sind im vorliegenden Fall die Richtungen [1 1 1], treffen in bestimmten Punkten die Kugel und legen hierdurch den Kristall fest.

Haben wir nicht einen einzigen Diamanten, sondern sehr viele, die ganz unregelmäßig durcheinanderliegen, so wird jedes herausgegriffene Oberflächenelement der Kugel von gleich vielen Normalen getroffen werden: die Polfigur der Oktaederebene dieses Kristallpulvers ist eine gleichmäßig über die ganze Kugeloberfläche ausgebreitete Punktmenge. Bestrahlt man nun dieses Pulver aus irgendeiner Richtung, z. B. aus der Richtung $\mathfrak{F}$ der Fig. 272, mit monochromatischem, parallelem Röntgenlicht, z. B. mit Kupferstrahlung von der Wellenlänge $\lambda = 1{,}54$ Å, so werden nicht alle Kriställchen diese Strahlung an der Oktaederebene, die wir zunächst allein betrachten, reflektieren können, sondern nur diejenigen, die so liegen, daß die Gleichung

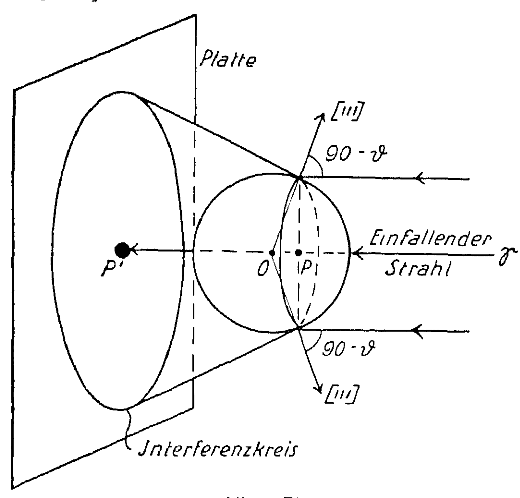


Fig. 272.
Zustandekommen eines Interferenzkreises an einem ungeordneten Kristallpulver.

$$2 d_{111} \sin \vartheta = n \lambda \qquad (13)$$

erfüllt ist [61]. Es können also nur diejenigen Kristalliten reflektieren, deren [1 1 1]-Richtungen mit dem einfallenden Strahl einen Winkel von $(90 - \vartheta)$ einschließen. Die Durchstoßpunkte dieser Richtungen bilden auf der Kugeloberfläche einen Kreis, dessen Öffnungswinkel $(180 - 2\vartheta)^0$ beträgt und dessen Mittelpunkt in P liegt.

Die Gesamtheit aller überhaupt vorhandenen Kriställchen ist auf die ganze Kugeloberfläche abgebildet, die Gesamtheit derjenigen Kriställchen, die an der Oktaederebene reflektieren können, ist durch den Kreis mit dem Mittelpunkt P charakterisiert. Man nennt ihn daher den Reflexionskreis der Oktaederebene; sein Mittelpunkt ist stets durch den einfallenden Strahl gegeben, sein Öffnungswinkel hängt von der Wellenlänge und von der gerade betrachteten Netzebene ab. Denken wir uns die im Inneren des Kristallpulvers gelegenen reflexionsberechtigten [1 1 1]-Ebenen, alle parallel zu sich selbst

bis auf die Oberfläche der Kugel verschoben, so fallen sie dort mit den Tangentialebenen zusammen, und man kann sich die Reflexion im Präparat ersetzt denken durch die Reflexion an den Tangentialebenen des Reflexionskreises. Es findet an jeder Stelle dieses Kreises Spiegelung der einfallenden monochromatischen Strahlung statt, wie dies die Fig. 272 schematisch zeigt, so daß als Interferenzfigur auf der Platte wiederum ein Kreis entsteht, welcher den Öffnungswinkel 2ϑ besitzt (Fig. 273).

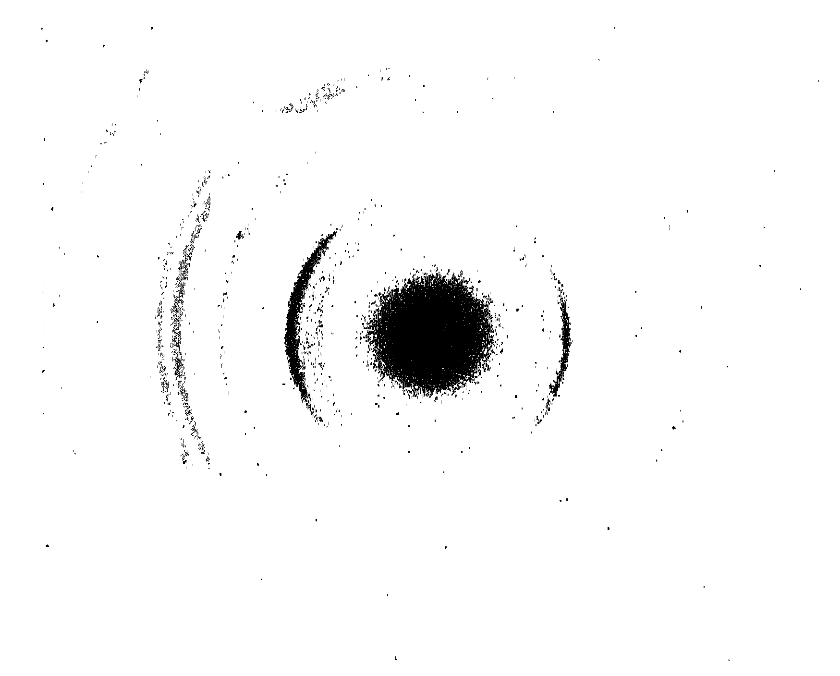


Fig. 273.
Interferenzkreise auf einer Platte; herrührend von Pentrythritpulver.

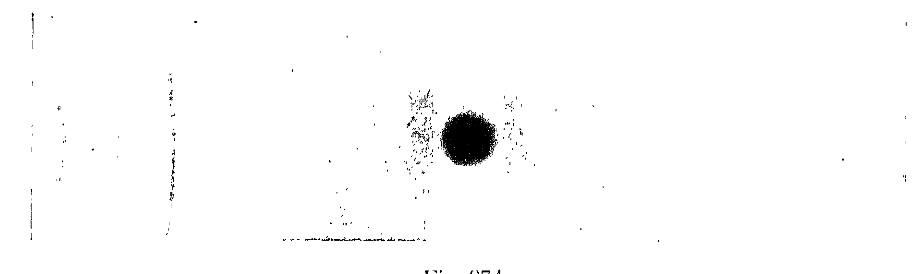


Fig. 274.
Debye-Scherrer-Diagramm von Al-Pulver auf einem zylindrischen Film.

Da man es häufig nicht nur auf die unter kleinen Ablenkungswinkeln gelegenen Interferenzen abgesehen hat, sondern auch die unter großen Winkeln abgelenkten vermessen will, fängt man die Interferenzkegel nicht, wie in Fig. 272 gezeichnet, auf einer zum Strahl senkrechten Platte, sondern auf einem Filmzylinder auf, dessen Achse senkrecht zum Strahl steht. Die Interferenzstreifen zeichnen sich auch hier nicht als Kreise, sondern im allgemeinen als Schnittlinien zwischen einem Kegelmantel und einer Zylinderfläche ab, wie dies auch in den Fig. 273 und 274 zu erkennen ist, in denen ein auf einer Platte und ein auf

einem Film aufgenommenes Pulverdiagramm wiedergegeben sind; insbesondere erscheinen in letzterem die unter 90° abgelenkten Interferenzstrahlen als gerade Linien.

Dasselbe wie für die Oktaederebene gilt natürlich auch für jede andere Netzebene und man kann sagen: bei der Bestrahlung eines ungeordneten Pulvers mit parallelem monochromatischem Röntgenlicht erhält man eine Schar von Interferenzkegeln, deren Öffnungswinkel direkt die Winkel 2ϑ sind. Man bekommt also auf diesem Wege die rascheste Übersicht über alle im Kristall vorhandenen Netzebenen, denn infolge der völligen Unorientiertheit der Teilchen wird jede überhaupt im Kristall vorkommende Netzebene, deren Netzebenenabstand die Bedingung (5) erfüllt, zur Reflexion kommen müssen.

Aber diese Übersicht hat einen Mangel: Man weiß nicht, welcher Kreis von welcher Netzebene hervorgebracht ist, da man ja die Stellung des gerade reflektierenden Kriställchens nicht kennt. Das experimentelle Ergebnis eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms ist immer nur eine Zahl von ϑ_{hkl}-Werten, die aus den Radien ϱ_{hkl} der Interferenzkreise und dem Abstand r durch die Gleichung $\operatorname{tg}\vartheta_{hkl} = \frac{\varrho_{hkl}}{r}$ bestimmt werden. Die „Auswertung" des Bildes besteht darin, alle gefundenen Netzebenenabstände in möglichst einfacher Weise durch die den Elementarkörper bestimmenden Größen a, b, c, α, β, γ wiederzugeben.

Nehmen wir beispielsweise an, es liege ein Pulverdiagramm von Aluminium mit Cu $K\alpha$-Strahlung $\lambda = 1{,}541$ vor: die Vermessung ergibt für alle vorkommenden ϑ-Werte die in der Tabelle 60 an erster Stelle enthaltenen Zahlen. Bildet man die Quadrate der $\sin\vartheta$-Werte und setzt sie in die quadratische Form [61]

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)\,, \tag{14}$$

ein, so erhält man ein Gleichungssystem

$$\sin\vartheta_{hkl} = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\,, \tag{15}$$

das im kubischen Fall aus linearen Gleichungen besteht und von dem jede einzelne Gleichung für einen bestimmten Interferenzkreis gilt. Auf der linken Seite stehen die experimentell gemessenen Zahlen, die rechte Seite enthält die Möglichkeit, diese Zahlen durch eine noch unbekannte Größe a, auf deren Bestimmung der ganze Versuch hinausläuft, und durch die Indizes h, k, l wiederzugeben. In jeder einzelnen Gleichung sind diese Indizes unbekannt. Wir wissen von ihnen nur, daß sie kleine ganze Zahlen sein müssen. Wenn es gelingt, in einer einzigen Gleichung diese ganzen Zahlen richtig zu wählen, so wäre dann in dieser Gleichung a allein unbekannt und könnte aus ihr berechnet werden.

Tabelle 60.

ϑ-Wert	$\sin\vartheta$	Indizierung
19° 40′	0,330	111
22° 50′	0,380	200
33° 50′	0,538	220
40° 10′	0,627	311
42° 20′	0,656	222
50° 50′	0,760	400
55° 30′	0,824	331
60° 30′	0,850	420
	treten nicht mehr auf, da $\sin\vartheta > 1$ wäre	440 600 etc.

Es kommt also darauf an, für einen Interferenzkreis eine Annahme über die Werte von $(h\,k\,l)$ zu machen, so wie es bei der Bestimmung des Elementarkörpers aus Spektraldiagrammen darauf ankam, für h, k und l in den drei Gleichungen (9) auf S. 343 eine geeignete Wahl zu treffen. Ist diese Annahme gemacht, dann kennt man im Falle kubischer Symmetrie die Länge der Würfelkante a, und alle anderen Gleichungen des Systems (15) können zur experimentellen Kontrolle dieser Annahme verwendet werden. Geben sie ihr alle recht, so wird man das gewählte Wertetripel für h, k, l und die aus ihm folgende Gitterkonstante a als die richtige ansehen. Fällt auch nur eine Gleichung heraus und läßt sich ihr sin ϑ-Wert durch ganzzahlige Indizes nicht wiedergeben, so ist man genötigt, die angenommenen Indizes für die Grundinterferenz abzuändern, um einen anderen Elementarkörper zu wählen.

Man sieht, daß dieses Vorgehen viel Ähnlichkeit mit der Bestimmung des Achsenverhältnisses hat, wo auch alle an dem Kristall vermessenen Ebenen auf eine Grundfläche bezogen werden müssen, von deren glücklicher Wahl es abhängt, ob die Indizierung der übrigen Ebenen in einfacher Weise gelingt oder nicht. Der Vorteil des röntgenographischen Verfahrens ist der, daß man hier nicht nur an den wohlausgebildeten äußeren Begrenzungsflächen des Kristalls reflektieren kann, sondern auch an inneren Netzebenen, die makroskopisch überhaupt nicht bemerkbar werden. Sowie aber die makroskopische Bestimmung des Achsenverhältnisses stets bis auf ganzzahlige Vielfache unbestimmt bleibt und um so sicherer wird, je mehr Wachstumsflächen sich durch die gewählte Grundfläche in einfacher Weise wiedergeben lassen, so ist auch bei der Bestimmung des Elementarkörpers aus Pulverdiagrammen immer die Möglichkeit gegeben, daß die gewählte Basiszelle vervielfacht werden muss. Je mehr Ebenen man mit ihrer Hilfe richtig wiedergeben kann, um so sicherer kann man sein, daß ihre Kantenlängen auch die tatsächlichen Abstände translatorisch identischer Punkte auf den Achsen angeben.

Hat man keinen kubischen Kristall, sondern einen tetragonalen vor sich, so lautet das Gleichungssystem (14)

$$\sin\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}\right). \tag{16}$$

Hier genügt es nicht mehr, in einer einzigen Gleichung die h, k, l-Werte richtig zu „erraten", sondern man muß dies in zwei Gleichungen tun. Man muß also für zwei Interferenzkegel die dazugehörige Netzebene richtig wählen, dann kann man die beiden Unbekannten a und c (im Gegensatz zum kubischen System sind es hier zwei) berechnen und ihre Richtigkeit durch alle anderen beobachteten Reflexionen prüfen. Es ist sehr leicht einzusehen, daß die Aufgabe mit sinkender Symmetrie immer schwieriger wird, denn im triklinen Fall müßte man in nicht weniger als sechs Gleichungen die Indizes der dazugehörigen Netzebenen richtig erraten, was schon eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit auf Erfolg hat. Aus diesem Grunde hängt die Möglichkeit, den Elementarkörper aus Debye-Scherrer-Diagrammen allein zu bestimmen, sehr von der Symmetrie der vorliegenden Substanz ab. Wir wollen im folgenden die wichtigsten für die Anwendung der Pulvermethode in Betracht kommenden Fälle gesondert besprechen.

a) Es ist sowohl die Symmetrie, als auch die Größe der Elementarzelle durch makroskopische Messungen bzw. durch Schichtliniendiagramme bekannt.

Hier ist es im allgemeinen einfach, ein Pulverdiagramm auszuwerten. Man bildet nämlich die für das vorliegende Kristallsystem geltende quadratische Form durch Einsetzen der bekannten Werte von $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ in eine der Gleichungen auf S. 277 und erhält dann aus ihr durch geeignete Wahl der Indizes h, k, l eine Reihe von ϑ-Werten, die man mit den experimentellen

gefundenen vergleicht. Bei diesem Vergleich können sich zwei Tatsachen herausstellen.

1. Es können durch die quadratische Form mehr Interferenzrichtungen gegeben werden, als tatsächlich gefunden sind. Bei der früher erwähnten Aufnahme von Aluminium mit Kupferstrahlung erhält man z. B. durch die quadratische Form nicht nur die in der Tabelle 60 in Spalte 2 enthaltenen Zahlen, sondern sehr viel mehr, nämlich auch noch die $\sin\vartheta$-Werte für die Indizierungen 100, 110, 210 usw. Tatsächlich gefunden sind aber nur die in der 1. Spalte der Tabelle angezeigten Werte. In einem solchen Falle wird man das Fehlen bestimmter Ebenen darauf zurückführen, daß man nicht ein einfaches Translationsgitter vor sich hat, sondern entweder einen mehrfach primitiven Elementarkörper oder einen Gitterkomplex, der gewisse Auslöschungen verlangt. Durch den Vergleich der nach der quadratischen Form zu erwartenden Ebenen mit den tatsächlich gefundenen gewinnt man bereits Anhaltspunkte für die Wahl der Translationsgruppe bzw. für die Bestimmung der Raumgruppe.

2. Es sind auf dem Bild Interferenzkreise vorhanden, für welche die quadratische Form keine Erklärung gibt. Dann ist entweder die verwendete quadratische Form falsch, oder die zur Untersuchung verwendete Strahlung enthält neben der berücksichtigten Wellenlänge noch andere monochromatische Linien, oder die zu untersuchende Substanz ist nicht einheitlich, sondern enthält irgendeine Verunreinigung. Da die erste und zweite Alternative häufig ausgeschlossen werden können, kann man die Methode dazu benutzen, um Verunreinigung in gewissen Substanzen nachzuweisen.

In solchen Fällen hat man jedoch folgendes zu beachten: Die verwendete „monochromatische“ Röntgenstrahlung wird meist direkt einer Antikathode entnommen, deren charakteristische K-Strahlung angeregt wird. Diese besteht aber, wie aus dem zweiten Abschnitt bekannt ist, aus vier Linien, von denen je zwei ein sehr enges Dublett bilden, so eng, daß sie mit den hier meist verwendeten Aufspaltungen nicht mehr getrennt werden können, so daß man im wesentlichen zwei Linien, das $K\alpha$-Dublett und das $K\beta$-Dublett, im folgenden als $K\alpha$- und $K\beta$-„Linie“ bezeichnet, zu berücksichtigen hat. Jede von diesen beiden Linien entwirft von jeder nicht ausgelöschten Netzebene je einen Interferenzkreis, und man hat bei der Auswertung der Diagramme darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Kreise von zwei verschiedenen Strahlungen stammen. Dies erhöht die Zahl der überhaupt vorkommenden Interferenzkreise auf das Doppelte und macht die Diagramme unter Umständen recht unübersichtlich.

Wenn an und für sich sehr wenige Linien auf dem Film vorkommen, wie dies z. B. der Fall ist, wenn Diamantpulver mit Eisenstrahlung aufgenommen wird, so stören die von der β-Linie herrührenden Interferenzen nicht, da sie immer weit von benachbarten α-Linien entfernt liegen und Schwierigkeiten in der Vermessung nicht auftreten können. Wenn aber das Diagramm sehr linienreich ist, so beginnt die komplexe Natur der Strahlung störend zu werden. Es ist daher oft vorteilhaft, die β-Linie durch ein geeignetes Filter aus der primären Strahlung zu entfernen. Dies gelingt, wenn man eine Substanz als Filter wählt, deren K-Absorptionskante zwischen der α- und β-Linie liegt, so daß das härtere β-Dublett sehr stark, das weichere $K\alpha$-Dublett nur sehr schwach absorbiert wird. Solche Substanzen sind für die wichtigsten Strahlungen in der folgenden Tabelle 61 zusammengestellt. Da durch den vorgeschalteten Schirm auch die $K\alpha$-Linie geschwächt wird, ist dieser Reinigung der Primärstrahlung eine gewisse Grenze dadurch gesetzt, daß man nicht allzu lange exponieren muß. Immerhin kann man auf diesem Wege erreichen, daß die β-Linie von der Normalintensität gegenüber der α-Linie (das sind etwa 30 $^0/_0$) bis auf etwa 10 $^0/_0$ heruntergedrückt wird, eine Schwächung, die wohl für die meisten Fälle genügt. Reicht sie nicht aus, so kann man sich dadurch helfen, daß man das aus der Röntgenröhre kommende Licht

zunächst an einem Kristall spiegelt und erst den reflektierten Strahl für die Aufnahme verwendet. In diesem Falle hat man es in der Hand, auch noch die $K\alpha$- und $K\alpha'$-Linie voneinander zu trennen und nunmehr rein monochromatisches Licht zu erhalten. Natürlich ist mit diesem Verfahren ein beträchtlicher Idensitätsverlust verbunden.

Tabelle 61.

$K\,\alpha$-Linie		Absorptionskante		$K\,\beta$-Linie	
Cr	2,286	Va	2,265	Cr	2,080
Mn	2,097	Cr	2,067	Mn	1,906
Fe	1,934	Mn	1,889	Fe	1,752
Co	1,786	Fe	1,738	Co	1,617
Ni	1,656	Co	1,602	Ni	1,497
Cu	1,540	Ni	1,487	Cu	1,388
Zn	1,434	Cu	1,378	Zn	1,292
Se	1,104	As	1,043	Ge	0,990
Mo	0,708	Zr	0,687	Mo	0,631
Rh	0,614	Ru	0,558	Rh	0,545
Pd	0,586	Rh	0,533	Pd	0,520
Ag	0,560	Pd	0,507	Ag	0,496

Wie gut ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm vermessen und ausgewertet werden kann, hängt im übrigen hauptsächlich davon ab, wie groß die Zahl der auf ihm befindlichen Interferenzkreise ist. Ist sie sehr groß, so liegen die Linien dicht beisammen, und es läßt sich eine genaue Trennung nur schwer durchführen. Es ist daher die Frage am Platze: Wann liegen in einem Pulverdiagramm die Linien sehr eng beisammen und wann sind sie durch beide Zwischenräume voneinander getrennt?

Ein Blick auf die Gleichung (14) gibt die Antwort: Die Werte von ϑ, also die Ablenkungswinkel, hängen im Falle eines kubischen Kristalls von der Größe $\frac{\lambda}{2a}$ ab, wachsen also mit λ und sinken mit a. Je größer die gewählte Wellenlänge ist, um so größer ist auch der Ablenkungswinkel einer beliebigen herausgegriffenen Netzebene, um so weniger Netzebenen erfüllen überhaupt die Bedingung (5) und können daher zur Reflexion kommen. So sind z. B. auf einem DEBYE-SCHERRER-Diagramm von Diamant mit Kupferstrahlung die Reflexionen von fünf Ebenen auf einem DEBYE-SCHERRER-Diagramm mit Eisenstrahlung schon nurmehr die Reflexionen dreier Ebenen, während auf einem Diagramm mit Cr-Strahlung nurmehr die zwei Ebenen reflektieren. Man hat es also in einem gewissen Maße in der Hand, die Zahl der auf den Film gelangenden Linien herabzusetzen, indem man eine größere Wellenlänge nimmt. Diesem Bestreben ist dadurch ein Ziel gesetzt, daß die Wellenlänge von mehr als 3 Å in Luft und in dem zu untersuchenden Präparat bereits so stark absorbiert werden, daß sie für die praktische Verwendung bereits nicht mehr in Frage kommen.

Andererseits sieht man aus der Gleichung (14), daß die Ablenkungswinkel um so kleiner werden, je größer die Kantenlängen des Elementarkörpers werden; dies hat besonders bei organischen Kristallen mit großen Basiszellen zur Folge, daß die Interferenzkegel häufig sehr dicht zusammenrücken und daß auch bei Aufnahme mit den weichsten in Betracht kommenden Strahlungen noch immer sehr viele Linien auf den Film gelangen. Noch schlimmer wird es beim Vorliegen niedrig symmetrischer Kristalle, denn im Falle des kubischen Systems fallen die Reflexionen an (100), (010) und (001) zusammen, während sie bei rhombischer Symmetrie drei getrennte Interferenzkreise ergeben. So kommt es, daß z. B. bei der Aufnahme von Benzophenon mit Eisenstrahlung bereits über 100 Netzebenen

reflektieren können und daher der Film etwa ebenso viele Interferenzstreifen auf jeder Seite enthält. Wenn der Durchmesser der Aufnahmekammer 5,72 beträgt, so ist der Umfang des Films 180 mm, und die Interferenzkreise liegen so dicht, daß im Mittel auf je 1 mm bereits ein Streifen kommt.

Nun ist der Abstand des ersten Streifens vom Durchstoßpunkt durch die Gleichung im $\vartheta_{200} = \frac{\lambda}{2\,d_{200}}$ gegeben; er ist bedeutend größer als 2 mm. Die Kreise liegen also nicht gleichförmig über den ganzen Bereich des Films verteilt, sondern sind in der Umgebung des Durchstoßpunktes am weitesten voneinander getrennt und rücken unter größeren Winkeln immer näher zusammen, so daß die Bilder ganz unentwirrbar werden. So kommt es, daß man Debye-Scherrer-Diagramme häufig nicht einmal dann durchindizieren kann, wenn man die Größe des Elementarkörpers bereits kennt, da sich die Interferenzkreise der einzelnen Netzebenen auch bei der Wahl der weichsten zulässigen Strahlung in ganz unübersichtlicher Weise überdecken.

b) Ein etwas komplizierterer Fall liegt vor, wenn nicht direkte Identitätsperiodenmessungen, sondern bloß die Messung eines Netzebenenabstandes vorliegt, aber doch aus makroskopisch kristallographischen Beobachtungen das Kristallsystem bekannt ist. Dieser Fall wird in Wirklichkeit wohl nur selten eintreten, da man fast immer, wenn man Spektralaufnahmen machen kann, auch Schichtliniendiagramme zusammenbringen wird; er sei aber hier doch an Hand eines kubischen Kristalls diskutiert [81]. Es liege ein Pulverdiagramm von Al vor, das mit Cu K-Strahlung aufgenommen wurde. Außerdem lag ein Spektraldiagramm an der Ebene (100) eines makroskopischen Kristalls vor, dessen Vermessung für den Netzebenenabstand $d_{100} = 2{,}03$ Å ergab. Da man weiß, daß Aluminium dem kubischen System zuzuordnen ist, kommt für die Kantenlänge des Elementarkörpers bloß diese Zahl oder ein ganzzahliges Vielfaches von ihr in Betracht. Man erhält auf diese Weise für die quadratische Form [61]

$$\sin\vartheta = \frac{\lambda}{2\,n\,d_{100}}\sqrt{h^2+k^2+l^2} = 0{,}757\,\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\,n}\,, \qquad (17)$$

wobei die Zahl $n = 1, 2, 3$ oder irgendeine kleine ganze Zahl sein kann, die angibt, um wieviel die Identitätsperiode auf der [100]-Richtung größer ist, als der gemessene Netzebenenabstand 2,03 Å. Unter Annahme verschiedener Werte für n ergeben sich aus Gleichung (17) die in Tabelle 62 aufgeführten Werte für einige wichtige Ebenen. Es handelt sich nun darum, mit Hilfe dieses Wertevorrats die experimentell gefundenen Ablenkungswinkel wiederzugeben. Gelingt dies schon durch die Annahme n ist gleich 1, so lassen sich alle auf dem Film vorhandenen Reflexionen durch diese einfachste Elementarzelle erklären. Ist dies nicht der Fall, so hat man schrittweise zu höheren Werten von n überzugehen, und wird dort stehen bleiben, wo die Wiedergabe aller experimentell gefundenen Daten gelingt. In der Tabelle sind die beobachteten Glanzwinkel ϑ der verschiedenen Reflexionen als $\sin\vartheta_{\text{beob.}}$ in Spalte 5 enthalten, aus ihnen berechnen sich die in der Spalte 6 angegebenen Netzebenenabstände. Durch die Annahme, n gleich 1, lassen sie sich ganzzahlig nicht indizieren, weil z. B. die Reflexion $\sin\vartheta = 0{,}329$ die Indizierung $(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2})$ erhalten würde. Erst durch die Annahme, n gleich 2, bekommen alle Netzebenen ganzzahlige Indizes. Man wird also durch das Pulverdiagramm von Al darauf geführt, die Identitätsperiode in der Richtung [100] gleich dem doppelten Netzebenenabstand zu setzen, und kann sagen, daß diese Wahl des Elementarkörpers mit keinem experimentellen Befund im Widerspruch steht.

Den kleineren Elementarkörper mit der Kantenlänge $a = 2{,}03$ kann man sicher ausschließen, da eine Reflexion beobachtet wurde, die sich

Tabelle 62.

Indizes	Ordnung	d für $n=1$	d für $n=2$	$\sin\vartheta$ beob.	d_{hkl} beob.
100	1	2,03	4,06	—	—
100	2	$1{,}01_5$	2,03	0,380	2,03
100	3	0,676	1,35	—	—
100	4	0,507	$1{,}01_5$	0,760	$1{,}01_5$
100	5	0,406	0,812	—	—
100	6	0,338	0,676	—	—
110	1	1,43	2,86	—	—
110	2	0,716	1,43	0,536	$1{,}43_5$
110	3	0,478	0,956	—	—
110	4	0,358	0,716	—	—
111	1	1,17	2,34	0,329	2,34
111	2	0,586	1,17	0,658	1,17
111	3	0,390	0,780	0,987	7,80
111	4	0,293	0,586	—	—
120	1	0,910	1,820	—	—
120	2	0,455	0,910	—	—
112	1	0,830	1,66	—	—
112	2	0,415	0,830	—	—

mit ihm nicht durch ganzzahlige Indizes wiedergeben läßt. Hin gegen kann man nicht sicher sagen, ob der Elementarkörper nicht noch größe gewählt werden muß, da die Zahl der auf dem Diagramm beobachteten Linie eine recht beschränkte ist. Man kann nur sagen, daß das vorliegend experimentelle Material in befriedigender Weise von dem Ele mentarkörper mit der Kantenlänge $a = 4{,}06$ Å wiedergegeben wird Je mehr Netzebenen man vermißt, bei denen dies der Fall ist, um so besser er scheint dieser Elementarkörper experimentell gestützt, an um so mehr experi mentellen Daten hat man seine Gültigkeit geprüft.

Für kubische Kristalle unterscheiden sich die verschiedenen Elementar körper, die beim Vorliegen eines gemessenen Netzebenenabstandes d_{100} noc möglich sind, bloß in der Länge ihrer Kanten; ihre Volumina verhalten sich wi $1 : 2^3 : 3^3 : \ldots\ldots : n^3$. Es wird in diesem Falle meist gelingen, eine geeignet Wahl von n zu treffen, wenn genügend Linien vermessen sind und andere störend Einflüsse (Verunreinigung des Präparates und Verunreinigung der monochroma tischen Strahlung) sicher ausgeschlossen werden können. Große Werte d Identitätsperioden, die zu vielen Linien Anlaß geben und das Diagramm unüber sichtlich machen, kann man in den meisten Fällen durch Anwendung weichere Strahlen ausgleichen. Bei Kristallen von niedrigerer Symmetrie werden die Ver hältnisse allerdings wesentlich verwickelter, denn hier können sich die ve schiedenen Elementarkörper nicht nur in diskreter Weise durch ihre Kanter länge voneinander unterscheiden, sondern z. B. im hexagonalen und tetragonale Fall auch noch durch ihr Achsenverhältnis, das eine kontinuierlich veränderlich Größe ist und beliebige irrationale Werte annehmen kann.

Als Ergebnis der experimentellen Vermessung erhält man auch hier wied eine Reihe von ϑ-Werten, die man durch die geeignete Wahl gewisser Konstante mit Hilfe eines Gleichungssystems von der Form [61]

$$\sin^2 \vartheta_{hkl} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, h, k, l) \quad (1\ldots$$

wiedergeben muß. Wenn das Kristallsystem nicht bekannt ist, so ist diese Au gabe in den meisten Fällen nicht in eindeutiger Weise lösbar, sonder man kann bloß quadratische Formen angeben, die die Eigenschaft haben, al experimentell gefundenen Linien zu interpretieren. Es gibt aber in den meiste Fällen nicht eine solche quadratische Form, sondern mehrere, zwischen dene

man auf Grund der in dem Pulverdiagramm enthaltenen Erfahrung nicht unterscheiden kann. Bloß wenn man das Kristallsystem der vorliegenden pulverförmigen Substanz sicher kennt, aber aus irgendwelchem Grunde keinen Einkristall zur Vornahme genauer Messungen erzielen kann, läßt sich bei hexagonalen und tetragonalen Kristallen unter Umständen aus den gefundenen Interferenzkreisen eine quadratische Form eindeutig ableiten.

c) Wenn bloß das Kristallsystem der Substanz bekannt ist.

Wir wollen hier als Beispiel das Pulverdiagramm von Magnesiumoxyd auswerten; MgO gehört dem kubischen System an. Die Gleichung (14) läßt sich dann schreiben

$$\frac{4\,a^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = (h^2 + k^2 + l^2)\, n^2 . \qquad (19)$$

In dieser Gleichung ist die rechte Seite immer eine ganze Zahl. Von den Größen auf der linken Seite ist das Verhältnis $\frac{4\,a^2}{\lambda^2}$ konstant und bloß der Wert von $\sin^2\vartheta$ ändert sich von Interferenzkreis zu Interferenzkreis. Es muß daher das Verhältnis zweier Werte der linken Seite der Gleichung, die für zwei beliebige Reflexionen gilt, gleich sein dem Verhältnis zweier ganzer Zahlen, von denen man erwarten kann, daß sie nicht sehr groß sein werden, solange es sich um Linien handelt, die dem Durchstoßpunkt benachbart sind. Die vermessenen $\sin\vartheta$-Werte der ersten fünf Linien des MgO verhalten sich wie $\sin\vartheta_1 : \sin\vartheta_2 : \sin\vartheta_3$ usw. $= 0{,}0213 : 0{,}028 : 0{,}0573 : 0{,}0785 : 0{,}0861$ (Fig. 275). Dieses Verhältnis läßt sich ganzzahlig mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben durch die Reihe $3:4:8:11:12$. Die Zahlen dieser Reihen hat man nun als die Summe dreier Quadrate aufzufassen, und erhält auf diese Weise die Indizierung der fünf ersten Linien des Pulverdiagramms von MgO. Sie sind (1 1 1) mit $n = 1$, (1 0 0) mit $n = 2$, (1 1 0) mit $n = 2$, (3 1 1) mit $n = 1$ und (1 1 1) mit $n = 2$. Die Tabelle 63 enthält die $(h^2 + k^2 + l^2)\,n^2$-Werte für die wichtigsten Ebenen im kubischen System.

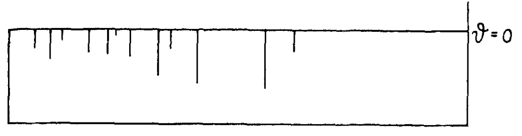


Fig. 275.

Die Figur zeigt die Linien von MgO nach Ablenkungswinkel von links nach rechts. Die Intensität ist durch die Länge der Linie angedeutet. (Nach R. W. G. Wyckoff)

Tabelle 63.

Die Werte von $(h^2 + k^2 + l^2)\,n^2$ für die wichtigsten Ebenen im kubischen System.

Indizierung	$\frac{d_{hkl}}{a}$	$(h^2 + k^2 + l^2)\,n^2$
100 ($n = 1$)	1,000	1
110 ($n = 1$)	0,706	2
111 ($n = 1$)	0,577	3
100 ($n = 2$)	0,500	4
120 ($n = 1$)	0,446	5
112 ($n = 1$)	0,408	6
110 ($n = 2$)	0,353	8
100 ($n = 3$)	0,333	9
130 ($n = 1$)	0,316	10
113 ($n = 1$)	0,301	11
111 ($n = 2$)	0,288	12

Wenn man auf diese Weise aus einer gewissen Zahl von Linien einmal eine bestimmte Indizierung gewählt hat, so kann man diese Wahl dann mit

Hilfe aller anderen auf dem Film noch vorhandenen Interferenzen prüfen, denn aus jeder der gewählten speziellen Indizierungen läßt sich die Würfelkante des Elementarkörpers bestimmen, wodurch die quadratische Form (14) vollkommen festgelegt ist. Sie muß alle beobachteten Linien durch ganzzahlige Indizes wiederzugeben gestatten.

Beim Vorliegen hexagonaler oder tetagonaler Kristalle kann man die Indizierung auf dieselbe Weise durchführen, wobei man die Gleichung (18) durch die dem tetragonalen bzw. hexagonalen System entsprechenden quadratischen Formen zu ersetzen hat; hierbei ist die rechte Seite nicht mehr ein ganzzahliger Wert.

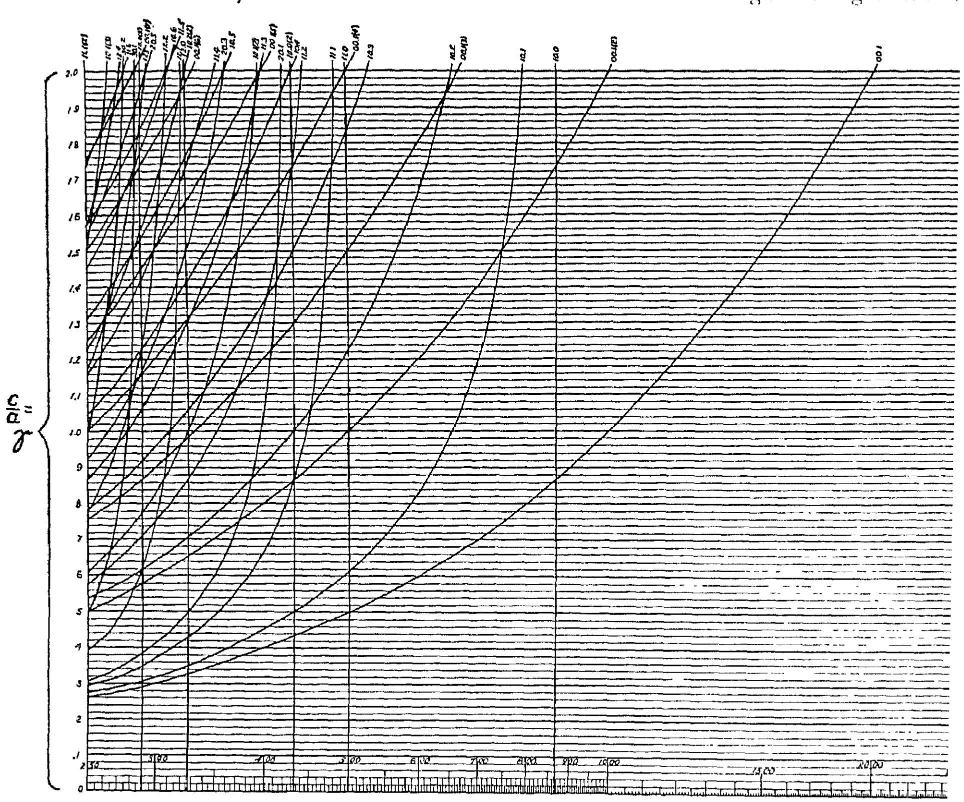


Fig. 276.
Relative Netzebenenabstände der wichtigsten Ebenen im hexagonalen System al Funktion des Achsenverhältnisses γ ($0 < \gamma < 2$).

Es ist in solchen Fällen empfehlenswert, die Indizierung der beobachtete Reflexionen mit Hilfe einer graphischen von A. W. Hull stammenden Methode vorzu nehmen [82]. Man verwendet hierbei die in Fig. 276-278 wiedergegebenen Kurven scharen; sie geben die Netzebenenabstände einiger wichtiger Ebenen für tetragonal und hexagonale Elementarkörper von verschiedenen Achsenverhältnissen wieder. S ist z. B. in der für das hexagonale System gültigen Fig. 276 das Achsenverhältnis vo 0 bis 2 variiert, während die Fig. 278 eine Fortsetzung von 276 insofern darstell als hier das Achsenverhältnis zwischen 1,8 und 3,6 liegt. Höhere Werte a diese werden im allgemeinen nicht vorkommen, so daß man mit diesen beide Diagrammen sein Auslangen finden wird. In derselben Weise sind in Fig. 27 die für das tetragonale System gültigen Kurven aufgezeichnet, wobei das Achsen verhältnis zwischen 0 und 1 variiert. Wünscht man mit diesem letzteren Kurven system ein kubisches Diagramm durchzuindizieren, so hat man sich an die Stell

Fig. 277. Kurvenschar für das tetragonale System; das Achsenverhältnis variiert zwischen 0 und 1.

Fig. 278. Fortsetzung der Fig. 276 für $1,8 < \gamma < 3,6$.

wo das Achsenverhältnis gleich Eins ist, zu begeben. Während beim kubischen System das Verhältnis der Netzebenenabstände verschiedener Ebenen konstant ist, hängt es hier in kontinuierlicher Weise vom Achsenverhältnis ab. Jede Kurve des Diagramms gilt für eine bestimmte Netzebene, man sieht, daß im Gebiet der niedrig indizierten Ebenen die Kurven weit auseinanderliegen, während sie bei hohen Indizes sich einander sehr nähern. Um die absoluten Werte der d_{hkl} zu berechnen, muß man natürlich für eine Identitätsperiode des Elementarkörpers einen bestimmten Wert zugrunde legen, in den Diagrammen wurde der Wert 1 gewählt. Da beim Auswerten stets nur die Verhältnisse der verschiedenen d_{hkl}-Werte eines Diagramms verwendet werden, ist diese spezielle Wahl nicht von Belang.

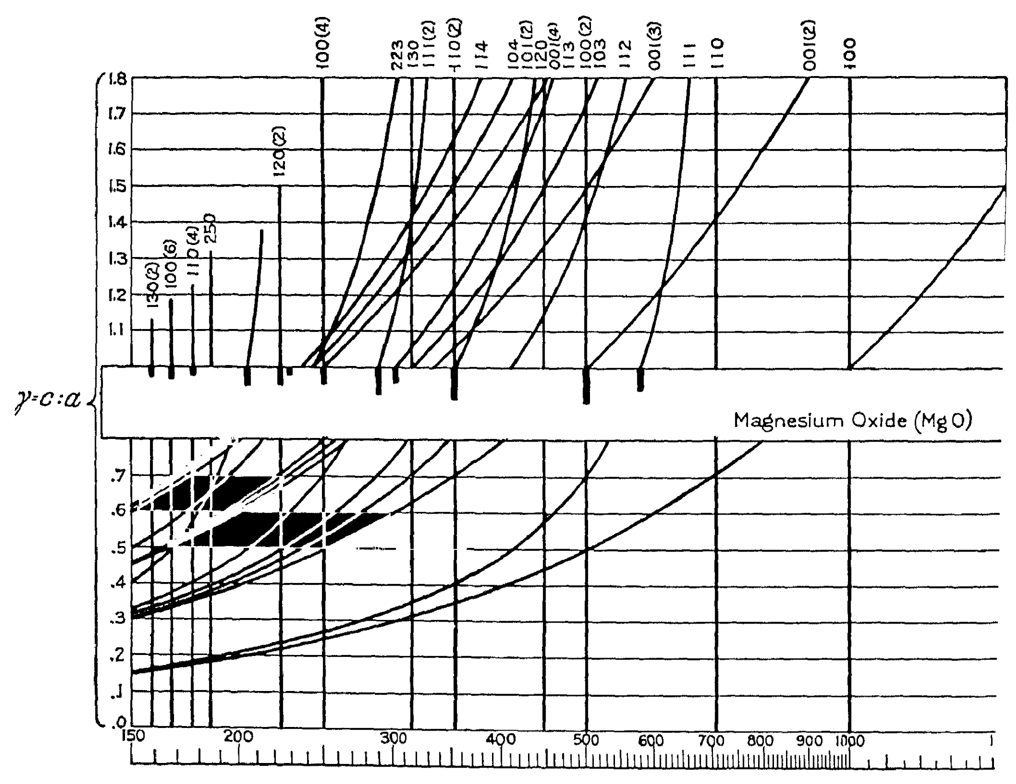


Fig. 279.
Indizierung des MgO-Diagramms der Fig. 275 mit Hilfe der HULLschen Kurvenscharen $\gamma = 1$. (Nach R. W. G. WYCKOFF.)

Der Vorgang bei der Indizierung eines Diagramms ist nun der, daß ma sich die gefundenen Linien in schematischer Weise aufträgt, und so einen Streife erhält, wie er in Fig. 275 gezeichnet ist. Dieser Papierstreifen ist in demselbe Maßstab geteilt, der bei der Einteilung auf der Abszissenachse der Fig. 277 verwend wurde. Da dies ein logarithmischer Maßstab ist, verwendet man am besten fi diese Papierstreifen logarithmisches Millimeterpapier. Dann legt man den Papie streifen auf die Kurvenschar Fig. 278 bei $\gamma = 1$ und verschiebt ihn so lang parallel mit sich selbst in der Richtung der Abszisse, bis sämtliche markierte Linien mit Kurven des Diagramms übereinstimmen. Für den Fall des Magnesiun oxyds ist in der Fig. 279 dieser Augenblick festgehalten; er ist infolge der kubisch Symmetrie dieses Kristalls dann erreicht, wenn man den Streifen an der Stel $\gamma = 1$ anlegt und horizontal geeignet verschiebt.

Auf diese Weise erhält man bei geeigneter Koinzidenz sämtlicher beobachteter Netzebenenabstände mit bestimmten Linien des Diagramms die Indizes für die auf dem Streifen aufgetragenen Linien, also die Indizierung der beobachteten Netzebenen. Ist das Achsenverhältnis durch kristallographische Messung bekannt, so legt man den Streifen von vornherein an die durch das Achsenverhältnis bestimmte Stelle und kann die Indizierung der einzelnen Ebenen sofort ablesen. Wenn bei tetragonalen und hexagonalen Kristallen das Achsenverhältnis nicht bekannt ist, muß der Papierstreifen mit den logarithmisch aufgetragenen beobachteten Ablenkungswinkeln sowohl vertikal, als auch horizontal über das Diagramm gelegt werden, um eine Koinzidenz zu finden. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß diese Art der Indizierung nur dazu dienen kann, um eine mögliche Wahl der Indizes aufzufinden, daß sie aber infolge des nur recht hohen Charakters der Diagramme stets noch durch eine Rechnung ergänzt werden muß, mit der die genaue Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte geprüft wird. Man kann dieses graphische Verfahren auch ersetzen durch ein analytisches, das bei hexagonalen und tetragonalen Kristallen verwendbar ist, bezüglich dessen jedoch hier auf die Originalarbeit verwiesen sei [83].

Bei rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallen ist die Herstellung derartiger Diagramme nicht gut durchführbar, da sie eine zu große Zahl von Freiheitsgraden enthalten. Auch ein analytisches Verfahren, welches gestattet, einen möglichen Elementarkörper für niedrig symmetrische Kristalle aus Pulverdiagrammen anzugeben, ist außerordentlich kompliziert und unübersichtlich.

Als Ergebnis des bisher Gesagten kann man also zusammenfassen: Wenn gute Debye-Scherrer-Diagramme mit nicht zu vielen Linien vorliegen, die sich scharf vermessen lassen, ist es möglich, die Elementarkörperdimensionen kubischer Kristalle zu bestimmen, wenn man sich vorher durch eine optische Untersuchung davon überzeugt hat, daß auch wirklich das kubische System vorliegt. Dies ist dadurch leicht möglich, daß man die vollständige Abwesenheit von Doppelbrechung recht sicher feststellen kann.

Hat man tetragonale oder hexagonale Kristalle in Pulverform vor sich, so ist es unter Umständen auch möglich, den Elementarkörper richtig zu bestimmen, nämlich dann, wenn seine Dimensionen nicht zu groß sind. Besonders vorteilhaft ist es in solchen Fällen, wenn das Achsenverhältnis bekannt ist.

Im Falle rhombischer, monokliner oder trikliner Symmetrie ist es hingegen nicht möglich, aus Pulverdiagrammen allein die Dimensionen der Basiszelle aufzufinden, auch dann nicht, wenn das makroskopisch gemessene Achsenverhältnis bekannt ist. Es kann unter diesen Umständen wohl gelingen, eine oder mehrere mögliche quadratische Formen anzugeben, aber man kann weder unter diesen Möglichkeiten eine engere Auswahl treffen, noch nachweisen, daß es die einzigen sind.

D. Die Bestimmung der Elementarkörpergröße durch direkte Vermessung von Identitätsperioden an mechanisch bearbeiteten oder anderweitig gerichteten pulverförmigen Substanzen.

Unter Umständen kann es gelingen, die Bestimmung der Elementarkörperdimensionen aus Pulverdiagrammen mit wesentlich größerer Sicherheit durchzuführen, nämlich dann, wenn es möglich ist, das gegebene Kristallitgefüge irgendwie zu orientieren. So gelingt es z. B., feine Nädelchen von Benzol an einer gekühlten Spitze so anzusublimieren, daß sie alle mit einer bestimmten Wachstumsrichtung einander parallel liegen, während um diese Richtung als Achse noch ein Freiheitsgrad besteht. Die Gesamtheit aller kleinen Kriställchen, die mit einer Richtung einander parallel sind, kann man sich in bezug auf

ihre beugende Wirkung ersetzt denken durch einen einzigen um diese Richtung als Achse gedrehten Kristall und erhält daher von diesem Kristallitaggregat dasselbe Diagramm wie von einem gedrehten Einkristall, nämlich ein Schichtliniendiagramm, das bei der Aufnahme auf einen zylindrischen Film alle Interferenzstreifen auf parallelen geraden Linien enthält, aus deren Abständen sich die Identitätsperiode in der Wachstumsrichtung direkt berechnen läßt.

Man nennt solche Diagramme „Faserdiagramme", weil man gefunden hat [84], daß viele natürliche Fasern eine derartige Anordnung ihrer kristallisierten Bestandteile aufweisen. Beim Vorliegen von „Faserstruktur" ist es also möglich, aus den Abständen der Schichtlinien die zur Faserachse parallele Identitätsperiode direkt zu vermessen, ohne das Diagramm im übrigen beziffert zu haben. Es hat sich ferner gezeigt, daß man unorientierte Kristallgefüge, z. B. Metalldrähte, durch Dehnen orientieren kann. Es regeln sich die

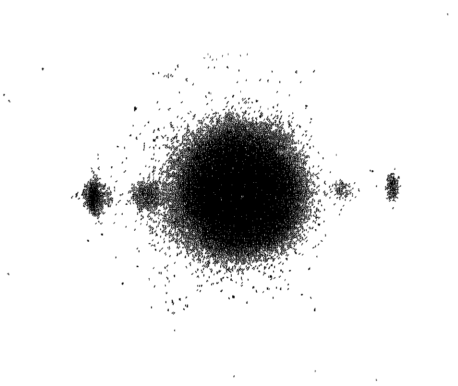


Fig. 280.
Faserdiagramm natürlich gewachsener Cellulose (Hanffaser).

Lagen der einzelnen Kriställchen hierbei so, daß eine ganz bestimmte Richtung (manchmal auch zwei verschiedene Richtungen) sich mehr oder weniger parallel zur Dehnungsrichtung einstellen: Man erhält also auch hier „Faserstruktur". Wiederum kann man aus den dabei erhaltenen Diagrammen, von denen eines in Fig. 280 wiedergegeben ist, durch Vermessung der Schichtlinienabstände eine Identitätsperiode des Gitters, und zwar meist eine sehr kurze Identitätsperiode vermessen.

Auch durch Walzen und Pressen lassen sich Kristallitgefüge ordnen. Hierbei stellt sich meist eine besonders kurze Identitätsperiode des Gitters senkrecht oder parallel zur Walz- oder Druckrichtung ein; ihre Grösse kann bei geeigneter Durchstrahlung des Präparates mit monochromatischem Licht aus den Schichtlinienabständen des entstehenden Diagramms direkt abgelesen werden. In solchen Fällen ist die eintretende Regelung nicht so einfacher Art wie beim Dehnen mit Metalldrähten. Es wird im IV. Abschnitt noch davon die Rede sein, wie man aus den Röntgendiagrammen mechanisch beanspruchter

Materialien auf die Regelung der Kristalliten in ihnen schließen kann. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die mechanische Beanspruchung oder anderweitige Orientierung von ungeordneten Kristallitgefügen häufig ein Mittel abgibt, um Diagramme zu erhalten, die mehr oder weniger deutlich das Auftreten von Schichtlinien erkennen lassen und hierdurch die direkte Vermessung einer Identitätsperiode des Gitters gestatten.

Im Falle kubischer Symmetrie ist hierdurch dasselbe erreicht, wie durch ein Drehdiagramm um eine niedrig indizierte Kristallrichtung, nämlich die Kenntnis einer kurzen Identitätsperiode des Translationsgitters. Man wird dann stets in der Lage sein, mit Hilfe dieser Identitätsperiode, die man entweder als Würfelkante oder als Flächendiagonale oder als Raumdiagonale, evtl. als [112]-Richtung aufzufassen hat, die sämtlichen Interferenzen des Diagramms wiederzugeben.

Im Falle tetragonaler oder hexagonaler Symmetrie ist bei Vorliegen eines geregelten Präparates die Möglichkeit gegeben, eine Identitätsperiode des Gitters experimentell direkt zu bestimmen. Während bei der Auswertung eines DEBYE-SCHERRER-Diagramms solcher Kristalle zwei unbekannte Größen in der quadratischen Form vorkommen, nämlich die beiden Identitätsperioden auf den Kristall-

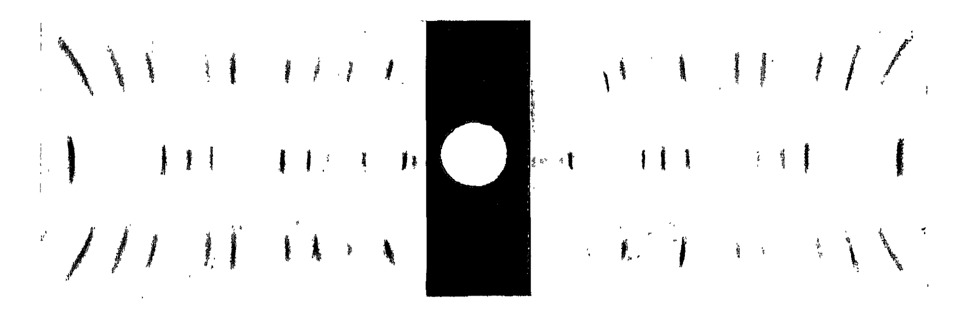


Fig. 281.
Drehdiagramm (Faserdiagramm) eines Sn-Drahtes um die Gleitrichtung.

achsen a und c, ist nunmehr eine von ihnen oder eine Identitätsperiode, die sich in einfacher Weise aus ihnen zusammensetzt, z. B. eine Flächendiagonale oder die Raumdiagonale, sicher gegeben und zur Indizierung des Diagrammes ist nur noch die Wahl einer unbekannten Größe nötig. In solchen Fällen kann es gelingen, die Elementarkörperdimensionen auch im Falle hexagonaler und tetragonaler Symmetrie mit Sicherheit festzustellen. Der hierbei einzuschlagende Gang sei an einem einfachen Beispiel erläutert.

Wir wählen ein tetragonales Gitter, das des weißen Zinns. Makroskopisch im Goniometer gut vermeßbare Einkristalle liegen nicht vor, wohl aber Drähte, in denen sich bei der Dehnung eine bestimmte Richtung weitgehend parallel der Dehnungsrichtung einstellt. Wenn man senkrecht zu dieser Richtung bestrahlt und dabei den Draht um sie als Achse dreht[1]), erhält man das in Fig. 281 wiedergegebene Diagramm.

Da es zunächst nicht gelang, Drehdiagramme um eine andere rationelle Richtung herzustellen, wurde die Identitätsperiode auf der kristallographischen Richtung, die sich unter einem kleinen Winkel zur Dehnungsrichtung einstellt, auf der „Gleitrichtung", vermessen. Sie beträgt 3,15 Å. Unter der Voraussetzung, daß das weiße Zinn dem tetragonalen Kristallsystem angehört, ergibt

[1]) Diese Drehung war notwendig, weil die Drähte nicht aus sehr vielen kleinen, sondern nur aus wenigen großen Kristallen bestanden.

sich für die Fortführung der Untersuchung folgender Weg: Man muß annehmen, daß die Gleitrichtung des Gitters eine kurze (dicht belegte) Identitätsperiode, also eine niedrig indizierte kristallographische Richtung ist. Solche Richtungen sind in einem tetragonalen Gitter [001], [100], [110], [101] und [111]. Auf einer dieser Richtungen kennen wir den Abstand identischer Punkte; er beträgt 3,15 Å. Man hat nun der Reihe nach unter Zugrundelegung einer der oben angeführten Richtungen zu versuchen, das Diagramm der Fig. 281 durchzuindizieren. Als erste Annahme wählen wir:

a) Die Drehachse war parallel der tetragonalen Achse. In diesem Falle ergibt sich die quadratische Form des Gitters für $CuK\alpha$-Strahlung zu

$$4 \sin^2 \vartheta = \frac{2{,}37}{a^2} (h^2 + k^2) + 0{,}238\, l^2 , \tag{20}$$

wobei a eine noch zu bestimmende Konstante darstellt. Sämtliche Punkte am Äquator des Diagramms müssen sich nun durch die „vereinfachte" quadratische Form

$$4 \sin^2 \vartheta = \frac{2{,}37}{a^2} (h^2 + k^2) \tag{21}$$

wiedergeben lassen. Dies gelingt in der Tat, wenn man für den Punkt mit dem Ablenkungswinkel $\sin \vartheta = 0{,}273$ die Indizierung (020) wählt. Die Tab. 64 enthält die unter dieser Voraussetzung sich ergebenden $\sin \vartheta$-Werte für sämtliche Punkte der quadratischen Form (21). Wie man sieht, lassen sich alle experimentell gefundenen Punkte mit Hilfe dieser quadratischen Form wiedergeben, während andererseits eine größere Zahl theoretisch vorhergesehener Reflexionen nicht auftreten. Aus der Wahl der Indizes (200) bzw. (020) für die Reflexion mit dem Ablenkungswinkel 15° 50′ ergibt sich für die Identitätsperiode senkrecht zur tetragonalen Achse der Wert 5,84 Å.

Tabelle 64.

Drehdiagramm eines gedehnten Zinndrahtes um die Gleitrichtung.
Wellenlänge = 1,54 Å.
Durchmesser der Kammer 57,2 mm.
Für die am Äquator liegenden Interferenzen gilt die quadratische Form:

$$\sin^2 \vartheta = 0{,}0176\,(h^2 + k^2)\,, \quad l = 0\,.$$

sin ϑ gefunden	sin ϑ berechnet	Indizierung
—	0,133	100
—	0,187	110
0,273	0,266	200
—	0,295	120
0,377	0,374	220
—	0,399	300
—	0,420	310
—	0,476	320
—	0,564	330
0,535	0,532	400
—	0,551	410
0,594	0,595	420
—	0,667	430
0,750	0,748	440

Man kann nun die Richtigkeit dieser Wahl unter Heranziehung der auf den Schichtlinien liegenden Reflexionen weiter überprüfen. Bei der Indizierung der ersten Schichtlinie hat man zu bedenken, daß auf sie nur diejenigen Ebenen reflektieren können, für welche

$$h u + k v + l w = 1$$

gilt; es sind die Ebenen $l = 1$. Der Abstand symmetrisch gelegener Interferenzflecke am Film ist hier allerdings nicht mehr direkt proportional dem Sinus des Glanzwinkels der entsprechenden Netzebenen, sondern hängt mit ihm durch eine einfache geometrische Beziehung, die in Fig. 282 erläutert ist, zusammen. Der reflektierende Kristall sei bei O; wir denken uns um ihn eine Kugel gelegt und bilden auf ihr den einfallenden Strahl bei P, den auf die erste Schichtlinie reflektierten bei P' ab. Der Winkelabstand symmetrisch gelegener Punkte P' auf der ersten Schichtlinie sei 2α, dann ist in der Figur α der Winkel zwischen den Größtkreisen ZP und ZP'. Der Ablenkungswinkel $\chi = 2\vartheta$ des nach P' reflektierten Strahles ist das Stück PP' eines größten Kugelkreises; $P'A$ ist

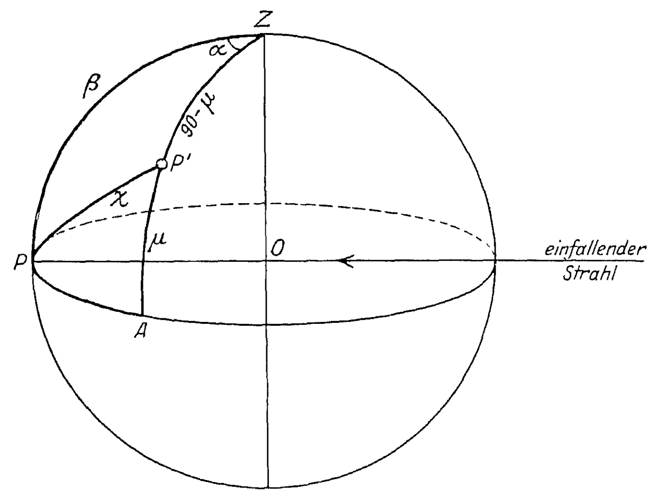


Fig. 282.
Zusammenhang zwischen μ, χ und α. Der Kristall ist bei O, der Durchstoßpunkt des Primärstrahls bei P und der auf die erste Schichtlinie reflektierte Strahl bei P'. Die Auflösung des sphärischen Dreiecks nach den Formeln auf S. 271 $PP'Z$ liefert die Gleichung (22).

der Winkelabstand der ersten Schichtlinie vom Äquator, den wir μ genannt haben und aus der Gleichung (1') auf S. 332 kennen. Die dritte Seite des sphärischen Dreiecks $PP'Z$, dessen Auflösung den gewünschten Zusammenhang zwischen α und ϑ liefern wird, ist der Winkel β zwischen dem einfallenden Strahl und der Drehachse OZ; er ist im vorliegenden Falle 90°. Da es aber unter Umständen vorteilhaft sein kann, diesen Winkel auch anders zu wählen, wollen wir ihn allgemein mit β bezeichnen. Aus dem Dreieck $PP'Z$ folgt dann

$$\cos\chi = \sin\mu\cos\beta + \cos\mu\sin\beta\cos\alpha \tag{22}$$

und für $\beta = 90^0$

$$\cos\chi = \cos\mu\cos\alpha = \cos 2\vartheta\,. \tag{23}$$

Wenn man für μ den Wert einsetzt, den man aus dem Abstand der ersten Schichtlinie des Diagrammes, Fig. 281, berechnet:

$$\mu = 29^0\,20'\,,$$

so findet man, daß sich sämtliche Interferenzen, wie die Tab. 65 zeigt, durch die gewählte quadratische Form richtig wiedergeben lassen. In der Tat haben Drehdiagramme um andere niedrig indizierte geometrische Richtungen, deren Feststellung im weiteren Verlauf der Untersuchungen möglich wurde, gezeigt, daß die aus der vereinfachten quadratischen Form (21) berechnete Identitätsperiode senkrecht zur tetragonalen Achse auch bei der direkten Vermessung mit Hilfe von Schichtliniendiagrammen den Wert 5,84 Å besitzt [85].

Tabelle 65.

1. Schichtlinie: $l = 1$.

Quadratische Form $\sin^2 \vartheta = 0{,}0176\,(h^2 + k^2) + 0{,}0593$.

$\sin\vartheta$ beob.	$\sin\vartheta$ ber.	Indizierung	$\sin\vartheta$ beob.	$\sin\vartheta$ ber.	Indizierung
0,290	0,279	101	0,757	0,751	251
0,383	0,383	121	0,843	0,842	161
0,470	0,465	311	0,881	0,882	451
0,540	0,536	231	0,918	0,920	361
0,598	0,596	141	0,956	0,954	701
0,707	0,705	341			

Dieses Beispiel möge hier genügen, um zu zeigen, wie bei sicherer Kenntnis einer Identitätsperiode des Gitters sich die Berechnung der übrigen unter Verwendung von Drehspektrogrammen vereinfacht. Wenn die Diagramme nicht auf einem zylindrischen Film, sondern auf einer Platte aufgenommen werden, so liegen die Interferenzen, welche die Bedingung $hu + kv + lw = n$ erfüllen, nicht auf geraden Linien, sondern auf Hyperbeln. In diesem Falle ergibt, wie man leicht einsehen kann, die Messung des Abstandes a der Interferenz vom Durchstoßpunkt in Zentimetern durch r dividiert direkt den Tangens des doppelten Glanzwinkels der betreffenden Netzebene:

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{a}{r}\,. \tag{24}$$

Überblickt man nochmals die zur Verfügung stehenden Methoden zur Bestimmung der Elementarkörperkanten, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Bei Vorliegen makroskopisch vermeßbarer und gut justierbarer Kristalle ist es stets möglich, die Kantenlängen des Elementarkörpers zu bestimmen. Am bequemsten ist es hierbei, zunächst durch Schichtliniendiagramme einen angenäherten Wert der Identitätsperiode auf den Achsenrichtungen sich zu verschaffen, den man dann mit Hilfe von Spektraldiagrammen durch Vermessung des entsprechenden Netzebenenabstandes auf die gewünschte Genauigkeit bringen kann. Ist die Herstellung von Schichtliniendiagrammen nicht möglich, so gelingt es immer dann, aus Spektralaufnahmen die Kantenlängen des Elementarkörpers richtig zu bestimmen, wenn man genügend viele Netzebenen zur Reflexion bringen kann, um durch ihre Netzebenenabstände die Richtigkeit der gewählten Elementarkörperkanten zu überprüfen. Lauediagramme eignen sich nicht sehr zur Bestimmung der Elementarkörperkantenlängen; es ist jedenfalls bequemer, die beiden eben erwähnten Methoden vorzuziehen.

Liegen makroskopisch vermeßbare Kristalle nicht vor, so ist die Prognose für die Elementarkörperbestimmung wesentlich schlechter. Nur bei kubischer Symmetrie wird es stets möglich sein, aus gut exponierten Pulverdiagrammen den richtigen Elementarkörper abzuleiten, insbesondere dann, wenn es möglich

ist, das betreffende Kristallitaggregat in irgendwelcher Weise zu orientieren. Bei hexagonalen und tetragonalen Kristallen wird man den Elementarkörper wohl nur dann sicher bestimmen können, wenn man die Möglichkeit hat, an geregelten Gefügen eine der beiden Identitätsperioden direkt zu vermessen, oder wenn das Achsenverhältnis aus makroskopischen Messungen bekannt ist. Die Bestimmung eines tetragonalen oder hexagonalen Elementarkörpers aus Pulverdiagrammen allein gelingt im allgemeinen nicht. Nur wenn besonders einfache Gittertypen vorliegen, ist auch hier die Aussicht vorhanden, den richtigen Elementarkörper aus Pulverdiagrammen aufzufinden. Kristalle, die dem rhombischen, monoklinen oder triklinen System angehören, können aus Pulverdiagrammen nicht bestimmt werden. Es sei denn, daß geregelte Gefüge vorliegen, aus denen sich mehr als eine Identitätsperiode in direkter Weise vermessen läßt. Sonst kann es nur gelingen, eine oder mehrere mögliche Elementarkörper anzugeben, zwischen denen eine weitere Auswahl nicht getroffen werden kann. Ebensowenig kann man nachweisen, daß es die einzig möglichen Elementarkörper sind.

Die beiden Tabellen 65a und 65b mögen eine schematische Übersicht geben, wie man bei einer Translationsgruppenbestimmung kubischer bzw. tetragonaler Kristalle verfährt. Es wird dem Leser leicht sein, dieses Schema auf andere Systeme entsprechend zu übertragen.

E. Die Bestimmung der Raumgruppe.

Wie schon früher (S. 236) angedeutet wurde, geht man bei der Bestimmung der Raumgruppe von der Symmetrieklasse aus, die durch makroskopische Messungen festgestellt sein muß und deren Richtigkeit man durch Lauediagramme überprüfen kann, und studiert die Statistik der Auslöschungen von Reflexionen. Denn bei der Bestimmung der Raumgruppe kommt es darauf an, festzustellen, wie sich die der vorliegenden Kristallklasse zukommenden Symmetrieelemente auf gleichzählige Dreh- oder Schraubenachsen bzw. auf Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen aufteilen. Durch die Einteilung eines Kristalls in eine bestimmte Raumgruppe ist in seiner Beschreibung ein weiterer Schritt getan, nach welchem die Eigenschaften des Objektes nunmehr auch vom Standpunkt der feinsten kristallographischen Systematik festliegen. Beim Vorliegen makroskopischer Kristalle, die sich gut vermessen lassen und deren Kristallklasse bekannt ist, läßt sich die Raumgruppe fast immer mit Sicherheit bestimmen. Als theoretische Voraussetzung werden die Richtigkeit der Kristallstrukturtheorie und der Interferenztheorie verwendet, während experimentell eine ausreichende Übersicht über alle reflektierenden Netzebenen zur Verfügung stehen muß. Bei jeder Raumgruppenbestimmung sind ganz bestimmte Ebenen für die Einteilung des Kristalls besonders charakteristisch; es ist daher zweckmäßig, diese Reflexionen durch geeignete Versuche in besonders exakter Weise experimentell auf ihr Verhalten zu prüfen: Durch ausgiebige Kombination aller zur Verfügung stehenden Interferenzmethoden läßt sich auf diesem Wege stets eine große Sicherheit über das Auftreten oder das Fehlen gewisser Reflexionen erlangen.

Es soll in dem vorliegenden Kapitel dargestellt werden, wie man durch Lauediagramme die Kristallklasse überprüfen kann, wie man solche Diagramme auswertet, wie man sich am besten die für die Raumgruppenbestimmung notwendige Übersicht über die reflektierenden Ebenen verschafft, welche speziellen Methoden man zur besonders genauen Untersuchung bestimmter Ebenen heranziehen kann, und wie man schließlich aus der Statistik aller Auslöschungen die Raumgruppe bestimmt.

Tabelle 65a.

Kubisches Kristallsystem.

Man orientiert den Kristall am Goniometer so, daß die vierzählige (bei den Klassen T die zweizählige Achse) mit der Drehachse zusammenfällt und stellt ein Drehdiagramm mit monochromatischem Licht λ her. Ist $2\,e$ der Abstand der beiden ersten Schichtlinien eines gut exponierten Diagrammes und $2\,r$ der Durchmesser der Kammer, so ist die

Kantenlänge des Elementarkörpers $J_{100} = \frac{\lambda}{\sin\mu}$, wobei $\mu = \operatorname{arctg}\frac{e}{r}$.
J_{100} ist bis auf etwa 3—5% bestimmbar.

Man reflektiert an einer Ebene (100) in einem Spektrometer die Wellenlänge λ. Ist $2\,\vartheta$ der Ablenkungswinkel, so ist der

Netzebenenabstand der Würfelfläche $d_{100} = \frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$.
d_{100} ist bis auf etwa 0,1% bestimmbar.

Man bildet $\frac{J_{100}}{d_{100}} = n^*$. Die ihr nächstliegende ganze Zahl sei n.

Die genaue Würfelkantenlänge der Basiszelle ist dann $a = n \cdot d_{100}$.

Kontrolle: n^* muß stets einer ganzen Zahl sehr nahe sein.

Man bildet das Volumen des Elementarkörpers $V = a^3 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$. Ist die Dichte des vorliegenden Kristalles s und besteht er aus Atomen oder Molekeln vom relativen Gewicht M, so ist

Die Zahl $\mathfrak{z}$ der in der Basis enthaltenen Atome (Molekeln)
$\mathfrak{z} = \frac{V \cdot s}{M \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}$.

Kontrolle: $\mathfrak{z}$ muß stets einer ganzen Zahl sehr nahe sein.

Man berechnet aus a die beiden Größen $f = a\sqrt{2}$ Flächendiagonale,
$r = a\sqrt{3}$ Raumdiagonale.

Man stellt zwei Drehdiagramme um die Richtungen [110] und [111] her.

Wenn $J_{110} = f = a\sqrt{2}$ und $J_{111} = r = a\sqrt{3}$	Wenn $J_{110} = \frac{f}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ und $J_{111} = r = a\sqrt{3}$	Wenn $J_{110} = f = a\sqrt{2}$ und $J_{111} = \frac{r}{2} = \frac{a}{2}\sqrt{3}$
Dann liegt Γ_c vor.	Dann liegt Γ_c'' vor.	Dann liegt Γ_c' vor.

Kontrollen: Die Differenzen

$$J_{110} - f \quad \text{oder} \quad J_{110} - \frac{f}{2}$$

$$\text{bzw.} \quad J_{111} - r \quad \text{oder} \quad J_{111} - \frac{r}{2}$$

müssen stets kleine, innerhalb der Fehlergrenzen liegende Zahlen sein.

Tabelle 65b.

Tetragonales System.

Man justiert den Kristall mit der optischen Achse parallel zur Drehachse. Ist in einem gut exponierten Schichtliniendiagramm der Abstand der beiden ersten Schichtlinien voneinander $2e$ und der Kammerdurchmesser $2r$, so ist bei Verwendung der Wellenlänge λ

Identitätsperiode auf der tetragonalen Achse $J_{001} = \frac{\lambda}{\sin\mu}$; $\mu = \operatorname{arctg}\frac{e}{r}$.

Man kann wie beim kubischen System die Genauigkeit von J_{001} durch Vermessung von d_{001} vergrößern.

Man justiert den Kristall so, daß eine senkrecht zur tetragonalen Achse liegende Kante parallel der Drehachse liegt und findet wie oben die

Identitätsperiode senkrecht zur tetragonalen Achse J_s.

Kontrolle: Wenn das Achsenverhältnis $a:c = \gamma$ ist, so muß $\frac{J_s}{J_{001}} = k\gamma$ oder gleich $k\gamma\sqrt{2}$ sein. k ist ein rationaler Bruch mit kleinem Zähler und Nenner.

Man justiert den Kristall so, daß in der Ebene senkrecht zur tetragonalen Achse die mit J_s einen Winkel von 45^0 einschließende Richtung parallel der Drehachse liegt und erhält

Eine zweite Identitätsperiode senkrecht zur tetragonalen Achse J_s'.

Man bildet das Verhältnis $J_s : J_s'$ und findet

$J_s' = J_s\sqrt{2}$

Dann wählt man J_s als a-Achse des röntgenographischen Elementarkörpers

$J_s' = \frac{J_s}{2}\sqrt{2}$

Dann wählt man J_s' als a-Achse des röntgenographischen Elementarkörpers.

Man berechnet $V = a^2 c$ und $\mathfrak{z}$ wie beim kubischen System.
Kontrolle: $\mathfrak{z}$ muß annähernd ganzzahlig sein.

Man berechnet $r = \sqrt{2a^2 + c^2}$ und stellt ein Drehdiagramm um die Richtung [111] her, aus dem man J_{111} vermißt.

Es ist $J_{111} = r$

Dann liegt Γ_t vor.

Es ist $J_{111} = \frac{r}{2}$

Dann liegt Γ_t' vor.

1. Das Zustandekommen und die Bezifferung von Lauediagrammen.

Die Fig. 283 zeigt schematisch die experimentalle Anordnung bei der Aufnahme eines Lauediagrammes. Weißes Röntgenlicht, aus dem durch die beiden Lochblenden B und B' ein wenig divergentes Bündel ausgeblendet wird, trifft

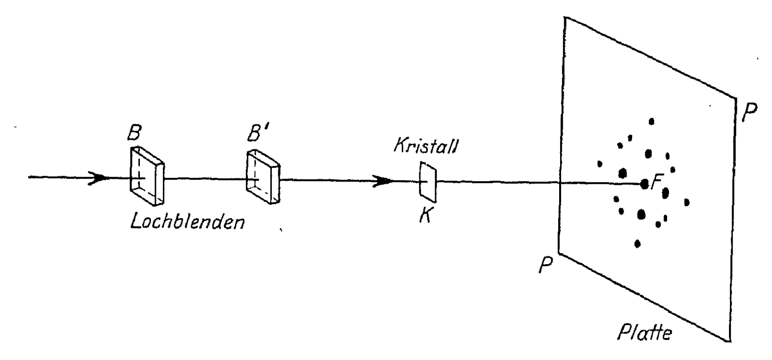


Fig. 283.
Schematische Darstellung der Anordnung bei der Aufnahme eines Lauediagrammes.

den Kristall K. Die Bilder der Lochblenden auf der Platte P umgeben in mehr oder weniger symmetrischer Art den Primärfleck F des unabgelenkten Strahles. Die Symmetrie der Punktanordnung hängt mit der Symmetrie des Kristalls in der durchstrahlten Richtung eng zusammen.

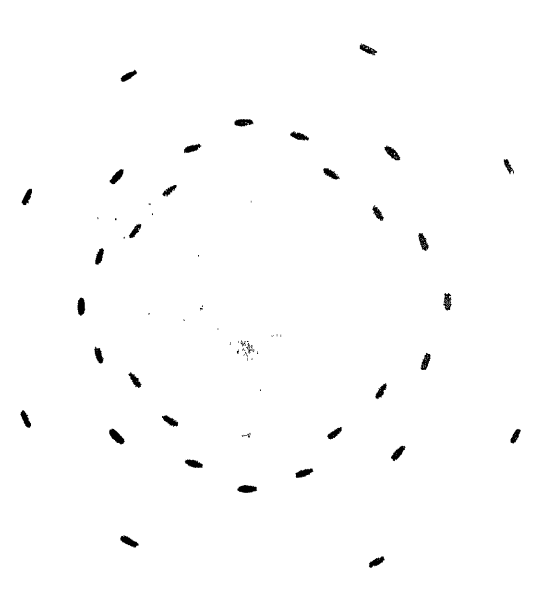


Fig. 284.
Lauediagramm von KCl bei Durchstrahlung parallel [100].

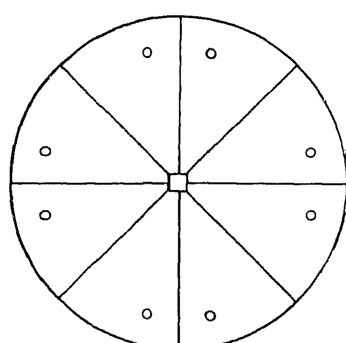


Fig. 285.
Stereographische Projektion der Symmetrieelemente, die parallel der [illegible] der Fig. [illegible] sind die Projektionspunkte der allgemeinen Ebene $h\,k\,l$.

So zeigt z. B. die Fig. 284 ein Diagramm, das bei der Durchstrahlung eines KCl-Plättchens entlang der vierzähligen Achse erhalten wurde. Die Fig. 285 gibt die stereographische Projektion der parallel dieser Richtung liegenden Symmetrieelemente und der allgemeinen Ebene $(h\,k\,l)$ wieder. Man sieht, daß die Punkte des Lauediagrammes die gleiche Symmetrie besitzen, wie die des schematischen Projektionsbildes.

Die Fig. 286 zeigt ein Diagramm, das bei der Durchstrahlung von Zinkblende parallel der trigonalen Achse erhalten wurde, während die Fig. 287 die sechszählige Laueaufnahme eines Beryllkristalles wiedergibt. In allen Fällen ist die Symmetrie des Bildes durch die Symmetrieelemente parallel der Durchleuchtungsrichtung gegeben.

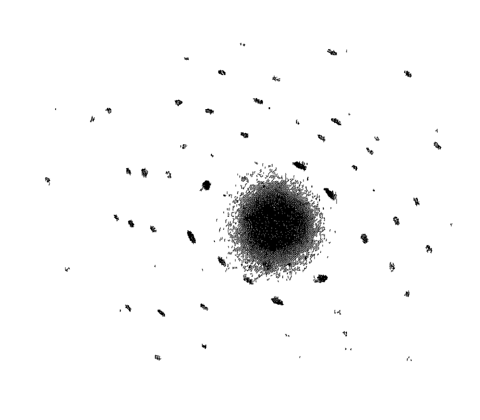


Fig. 286.
Laueaufnahme von ZnS parallel der trigonalen Achse. Der Kristall war nicht ganz genau justiert, daher ist die Symmetrie nicht vollkommen.

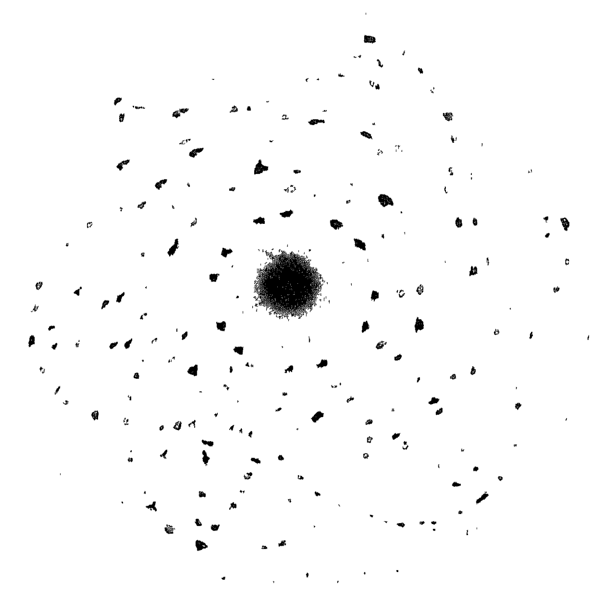


Fig. 287.
Sechszähliges Lauediagramm von Beryll. Die Ungleichmäßigkeit der Flecken deutet auf innere Verformung des Kristalles hin.

Eine streng symmetrische Anordnung der Interferenzflecke ist nur dann vorhanden, wenn die Richtung des einfallenden Strahles wirklich genau mit der Symmetrieachse zusammenfällt; schon sehr geringe Abweichungen genügen, um die Symmetrie des Bildes stark zu verwischen. So ist z. B. in das in Fig. 286 wiedergegebene Diagramm, bei dem die Durchstrahlungsrichtung nur etwa $^1/_2$—1^0 von der Richtung der trigonalen Achse abwich, nicht mehr ganz symmetrisch, man sieht bereits sehr deutlich die Abweichung von der trigonalen Symmetrie. Bei der Besprechung der Aufnahmsvorrichtung wird auf diesen Punkt noch hingewiesen werden, er muß bei der Konstruktion von Lauekameras besondere Beachtung finden.

Wie kommen Diagramme von der eben beschriebenen Art zustande?

In der kristallographischen Einleitung ist gezeigt worden, daß man die Punkte eines Translationsgitters in unendlich vielen verschiedenen Weisen zu Netzebenen $(h\,k\,l)$ zusammenfassen kann; die niedrig indizierten Ebenen sind mit Punkten dicht belegt, mit steigender Indizeszahl wird die Belegungsdichte immer schwächer. Nach der BRAGGschen Gleichung kann man sich die Beugungseffekte des Gitters als „Reflexion" an den Netzebenen $(h\,k\,l)$ vorstellen, die immer dann eintritt, wenn die Gleichung [61]

$$n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\sin\vartheta_{hkl} \tag{25}$$

erfüllt ist. Nun befinden sich in dem bestrahlten Kristallstück eine große Zahl von Netzebenenscharen; der Kristall enthält also eine große Zahl verschiedener diskreter d-Werte; sie liegen unter ganz verschiedenen Winkeln ϑ gegen den Primärstrahl geneigt. Da aber das eingestrahlte Licht aus sehr vielen Wellenlängen λ besteht, wird es häufig vorkommen, daß die Gleichung (25) erfüllt ist. Jede Netzebene $(h\,k\,l)$ reflektiert aus der einfallenden Strahlung diejenige Wellenlänge λ heraus, die mit ihrem d_{hkl} und ihrem ϑ_{hkl} in die Gleichung (25) hinein paßt. Ist eine solche Wellenlänge in dem einfallenden Licht nicht vorhanden, so kommt die Netzebene überhaupt nicht zur Reflexion.

Betrachten wir als Beispiel die Fig. 288. Hier wird ein würfelförmiges Stück Sylvin in Richtung der vierzähligen Achse [100] durchleuchtet. Zunächst sieht man sofort, daß auf der Platte P eine Reflexion an [100] nicht auftreten kann, denn wenn überhaupt in dem einfallenden Licht eine Wellenlänge vorhanden ist, die an dieser Ebene reflektiert wird, so muß in dem einfallenden Strahl zurückreflektiert werden, da diese Ebene senkrecht auf ihm steht. Auch an den Ebenen [010] und [001] kann keine Reflexion erfolgen, denn diese Ebenen liegen dem Primärstrahl parallel, schließen also mit ihm den Glanzwinkel 0^0 ein: es könnte an ihnen nur eine unendlich kleine Wellenlänge gespiegelt werden. In der Figur sind nun eine Reihe von Ebenen der Zone [001] gezeichnet, an denen Reflexion so stattfinden kann, daß der gespiegelte Strahl auf die Platte gelangt. Es sind die Ebenen [140], [120], [340], [110]; sie haben ganz bestimmte feste Stellungen und erzeugen daher auf der Platte an ganz bestimmten Punkten Interferenzflecke, wenn sie die geeignete Wellenlänge im Primärstrahl vorfinden. Wie die Fig. 289 zeigt, ist der Ablenkungswinkel $2\,\vartheta$ des Strahles hier gleich dem doppelten Winkel, den die Fläche mit dem Primärstrahl einschließt. Man erhält also auf der Platte auf der Geraden DG' eine Reihe von Punkten, die von den Ebenen der Zone [001] erzeugt werden.

Da die Durchleuchtungsrichtung eine vierzählige Achse ist, sind in dem Kristall die Ebenen [014], [012], [034], [011] gegen den Strahl ebenso geneigt, wie die in der Fig. 288 gezeichneten; es werden also auch auf der Geraden DG' dieselben Punkte auftreten. Das gleiche gilt für DG'' und DG'''. Man sieht daraus, daß die vierzählige Symmetrie des Kristalles sich in einer ebensolchen Symmetrie des Lauebildes ausdrückt. Da die Neigungen der

möglichen Netzebenen gegen dei
Symmetrie des Kristalls bestimm
teilung der Interferenzflecke auf d
und von der Orientierung des Kri

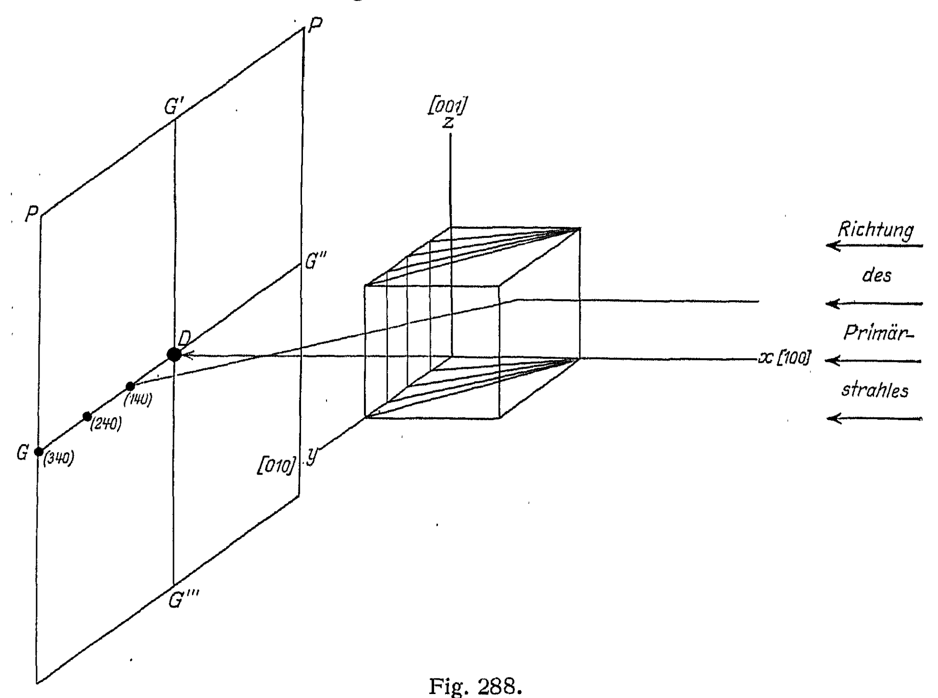


Fig. 288.
Zustandekommen der „Reflexionen" an den Ebenen (1 4 0), (2 4 0), (3 4 0) bei Durchleuchtung eines KCl-Kristalls in der Richtung [1 0 0] mit weißem Licht.

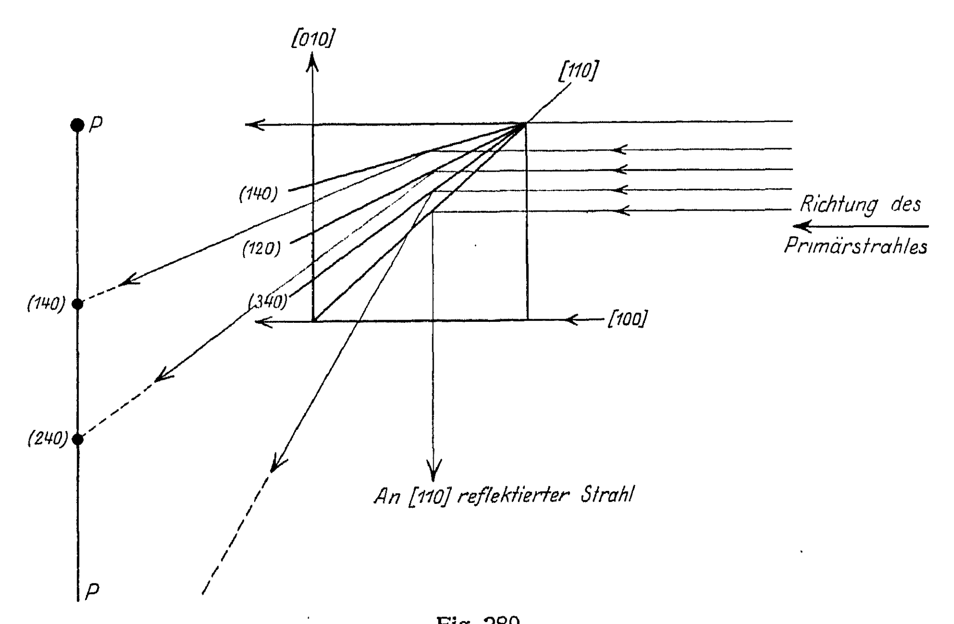


Fig. 289.
Aufriß der Fig. 288 (Blickrichtung [0 0 1]).

Aus diesem Grunde geben alle kubischen Kristalle, die in der Richtung der vierzähligen Achse durchleuchtet werden, Bilder von der gleichen Punktverteilung, während die Intensitäten der Punkte von der speziellen Atomanordnung im Gitter und von der Intensitätsverteilung des eingestrahlten Spektrums in weitgehendem Maße abhängig sind. Hievon hängt auch die Zahl der auftretenden Punkte; ab: wenn sich das Spektrum über einen größeren Bereich ausdehnt, können von den im Gitter vorhandenen Netzebenen eine größere Zahl wirklich zur Reflexion kommen, als wenn der Wellenlängenbereich nur schmal ist.

Mit dieser qualitativer Beurteilung der Lauediagramme ist aber die Auswertung noch nicht erschöpft; das Ziel ist vielmehr: für jede Interferenz anzugeben, von welcher Netzebene sie hervorgerufen wird: das Bild muß beziffert werden. Erst dann lassen sich alle Aussagen, die das Diagramm auf Grund der Vermessung der Interferenzlagen über die Gitterstruktur zu liefern vermag, aus ihm herausholen. Wir wollen im folgenden die qualitative Auswertung der Lauediagramme bezüglich ihrer Symmetrie und die quantitative Bezifferung getrennt besprechen.

Tabelle 66.

Kristallsystem	Symmetrie der Kristallklasse	Symmetrie des Lauediagrammes
Triklin	C_1	C_i
	C_i	
Monoklin	C_2	C_{2h}
	C_s	
	C_{2h}	
Rhombisch	C_{2v}	V_h
	V	
	V_h	
Tetragoal	C_4	C_{4h}
	S_4	
	C_{4h}	
	V_d	D_{4h}
	C_{4v}	
	D_4	
	D_{4h}	
Rhomboedrisch	C_3	C_{3i}
	C_{3i}	
	C_{3v}	D_{3h}
	D_3	
	D_{3d}	
Hexagonal	C_{3h}	C_{6h}
	C_6	
	C_{6h}	
	D_{3h}	D_{6h}
	C_{6v}	
	D_6	
	D_{6h}	
Kubisch	T	T_h
	T_h	
	T_d	O_h
	O	
	O_h	

a) Die Symmetrie der Lauediagramme.

Macht man sich das Zustandekommen der Interferenzflecke nach der BRAGGschen Anschauungsweise als Reflexion an den verschiedenen Netzebenen klar, so kann man erwarten, daß zwischen der Reflexion an $(h\,k\,l)$ und $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ kein Unterschied besteht, da sich diese beiden Vorgänge nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die Reflexion das eine Mal an der „Oberseite" der Netzebene $(h\,k\,l)$, das andere Mal an der „Unterseite" erfolgt. Diese Gleichheit der Reflexion an $(h\,k\,l)$ und $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ hat zur Folge, daß der ganze Vorgang zentrosymmetrischen Charakter besitzt, daß also das Lauediagramm stets ein Symmetriezentrum aufweist, auch wenn der beleuchtete Kristall keines enthält (Gesetz von FRIEDEL) [86] Daraus folgt, daß man nicht von jeder der 32 Kristallklassen ein für sie charakteristisches Lauebild erhält, sondern daß diejenigen Klassen, die sich voneinander nur durch das Vorhandensein eines Symmetriezentrums unterscheiden, identische Diagramme ergeben. Man kann also mit Hilfe der Lauemethode nicht 32, sondern nur 11 Symmetrieklassen voneinander unterscheiden. In welcher Weise sich die 32 Kristallklassen auf die 11 durch Lauebilder unterscheidbaren Fälle reduzieren, zeigt die Tabelle 66. Die Symmetrie der Lauebilder jeder dieser 11 Klassen läßt sich am besten mit Hilfe der auf S. 268 besprochenen stereographischen Projektion konstruieren. Man sieht aus der Tabelle 66, daß man im triklinen, monoklinen und rhombischen System überhaupt nicht die Möglichkeit hat, mit Hilfe von Lauediagrammen einen Beitrag zur Kristallklassenbestimmung zu erbringen, wohl aber im tetragonalen, rhomboedrischen, hexagonalen und kubischen.

b) Die Bezifferung der Lauediagramme.

Bei der Betrachtung von Lauebildern fällt es auf, daß sich die Reflexionen stets auf Kreisen oder kreisähnlichen Ellipsen anordnen, auf deren Peripherie der Durchstoßpunkt liegt. Welche Bedeutung haben diese Kreise?

Betrachten wir die Fig. 290. Die Richtung des einfallenden Strahles sei AD. Wir denken uns eine Netzebene, deren Lage durch EE gegeben ist; an ihr kann Reflexion nicht stattfinden, da sie parallel dem Primärstrahl liegt. Dieser fällt streifend auf sie auf und trifft die Platte im Durchstoßpunkt D. Denken wir uns nun die Ebene EE um die Achse ZZ um 90° gedreht, so gelangt sie in die Lage $E'E'$. Hier wird sie — das Vorhandensein geeigneter Wellenlänge vorausgesetzt — die einfallende Strahlung nach R reflektieren. In allen Lagen zwischen EE und $E'E'$, die die Ebene während ihrer Drehung einnehmen kann, reflektiert sie auf die Punkte eines Kreises, der durch D und R geht und dessen Mittelpunkt der Durchstoßpunkt der Richtung ZZ auf der Platte ist. Die Gesamtheit aller Ebenen, die auf diesem Wege durch Drehung der Ebene EE um die Achse ZZ erzeugt werden können, gehören der Zone der Richtung ZZ an. Man kann also sagen, die Ebenen, die einer bestimmten Zone angehören, reflektieren auf einen Kreis, dessen Mittelpunkt der Durchstoßpunkt der Zonenachse auf der Platte bildet.

Dieser Zusammenhang ist in Fig. 291 nochmals gezeichnet. Der einfallende Strahl habe die Richtung SK; der Kristall befindet sich bei K. Eine reflektierende Netzebene sei durch die drei Punkte KLM bestimmt. Der Primärstrahl trifft die Platte im Punkte C, die reflektierten Strahlen der Zone KO liegen auf einem Kreiskegelmantel, dessen Spitze sich in K befindet und dessen Erzeugende die Geraden KC und KC' sind. Wenn an der Ebene KLM reflektiert wird, ist der gespiegelte Strahl die Erzeugende KC' selbst. Der Schnittpunkt dieses Strahles mit einer um den Kristall gelegten Kugel ist der Punkt F. Die anderen Reflexionen, die von den Ebenen der Zone KO erzeugt werden, liegen alle auf dem erwähnten Kegelmantel. Bringt man ihn mit einer ebenen Platte PP, die senkrecht auf dem

Primärstrahl steht, zum Schnitt, so erhält man eine Ellipse von geringer Exzentrizität, deren große Achse CF' ist. Aus der stereographischen Kugel schneidet der Interferenzkegel der Zone KO einen Kreis heraus, dessen stereographische

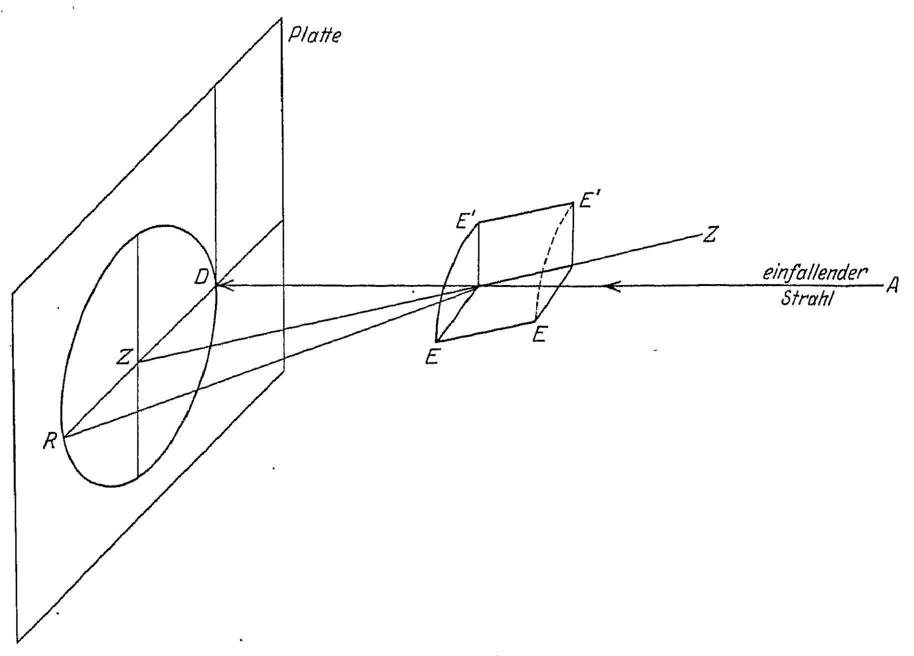


Fig. 290.
Entstehung der Zonenkreise im Lauediagramm.

Projektion auf eine zum Strahl senkrechte Ebene PP wiederum einen Kreis auf der Projektionsebene ergibt; er hat den Durchmesser CG und den Mittelpunkt O. Die Reflexionen einer Zone erscheinen in der stereographischen Projektion eines Lauediagrammes auf Kreisen (CG) angeordnet, die durch den Durchstoßpunkt gehen und deren Mittelpunkt der Durchstoßpunkt O der Zonenachse ist. Bei der Bezifferung des Diagrammes mit Hilfe der stereographischen Projektion hat man also zunächst die Durchstoßpunkte der wichtigsten Zonenachsen auf der Projektionsebene und dann die zu diesen Punkten gehörigen Kreise aufzusuchen.

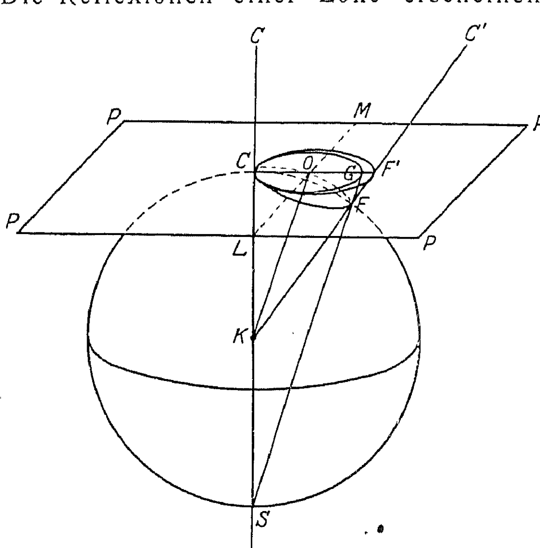


Fig. 291.
Schematische Darstellung des Zustandekommens eines Zonenkreises CF' auf der Platte PPPP.

Wie man bei der Bezifferung eines Lauediagrammes mit Hilfe der stereographischen Projektion vorzugehen hat, möge an einem einfachen Beispiel gezeigt werden. In der

Fig. 284 ist das Lauediagramm eines Sylvinkristalls wiedergegeben worden, der parallel zur vierzähligen Achse durchleuchtet worden ist; es möge nach der stereographischen Methode ausgewertet werden.

Man legt zunächst die Durchstoßpunkte der wichtigsten Zonenachse auf der Projektionsebene fest, die hier mit der photographischen Platte zusammenfällt. Wir denken uns den Kristall so orientiert, daß die Durchleuchtung in der Richtung [0 0 1] erfolgte. Um zum Beispiel die Durchstoßpunkte der Richtungen [1 0 3], [1 0 2] und [1 0 1] aufzufinden, hat man zunächst zu berechnen, welche Winkel diese Richtungen mit der Richtung des Primärstrahles, also mit [0 0 1] einschließen. Dies geschieht mit Hilfe der Gleichung (III) in Tabelle 56 auf Seite 266. In dem vorliegenden Fall sind die Tangenten dieser Winkel einfach durch $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ und 1 gegeben. Die Entfernungen der Durchstoßpunkte dieser Zonenachse auf der Projektionsebene werden sich zueinander verhalten wie $\frac{1}{4}:\frac{1}{3}:\frac{1}{2}:1$; sie sind in der Fig. 292 als $D_1\, D_2 \ldots$ gezeichnet, wobei der Kristall an der Stelle K gedacht ist. Um diese Durchstoßpunkte als Zentren beschreibt man nun Kreise, deren Radien so gewählt werden, daß sie durch

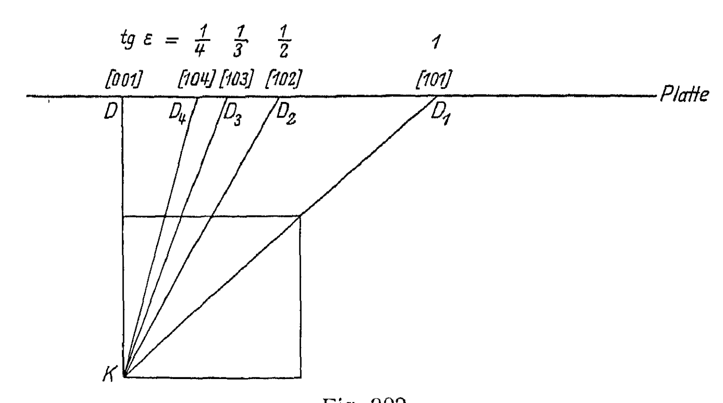


Fig. 292.
Durchstoßpunkte der Zonenachsen [104], [103] usw. auf der Platte.

den Primärfleck D hindurchgehen. Man erhält auf diese Art das in Fig. 293 wiedergegebene Kreissystem: der starke Punkt in der Mitte repräsentiert den Durchstoßpunkt der Richtung [0 0 1], die Querstriche auf den Achsen XX und YY die Durchstoßpunkte der Zonenachsen [1 0 4], [1 0 3] und [1 0 2]. Die Interferenzflecke liegen in den Schnittpunkten der Kreissysteme.

Um die Indizes eines beliebigen Interferenzfleckes P angeben zu können, braucht man nur zu bedenken, daß diejenige Netzebene, welche an einen Schnittpunkt zweier Zonenkreise reflektiert, beiden Zonen angehören muß. Nun kennt man aber die Indizes [1 0 2] und [0 1 2] dieser beiden Zonenachsen und kann daher das Verhältnis $h:k:l$ der Indizes der reflektierenden Netzebene aus den beiden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} 1\cdot h + 0\cdot k + 2\,l &= 0\,, \\ 0\,h \;+ 1\cdot k + 2\,l &= 0\,, \\ \text{zu}\quad h:k:l &= 2:2:1 \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

berechnen. Mehr als dieses Verhältnis kann man aus der Lage des Interferenzfleckes nicht erschließen, wenn man nicht die Wellenlänge der reflektierenten Strahlung kennt. Dies ist aber hier nicht der Fall, da man weißes Licht einfallen läßt. Man kann daher nicht wissen, ob eine bestimmte Wellenlänge λ an der betreffenden Netzebene in erster Ord-

nung oder eine Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ in zweiter Ordnung usw. reflektiert worden ist, oder ob nicht etwa mehrere Reflexionsvorgänge in verschiedenen Ordnungen gleichzeitig stattfinden. In ein und demselben Lauefleck können unter Umständen, wenn das Bremsstrahlspektrum genügend ausgedehnt ist, mehrere Wellenlängen reflektiert werden, von denen man eine als Grundfrequenz, die anderen als „Obertöne" auffassen kann. Dieser Umstand ist bei der quantitativen Diskussion der Intensitätsverhältnisse von Lauediagrammen besonders zu berücksichtigen.

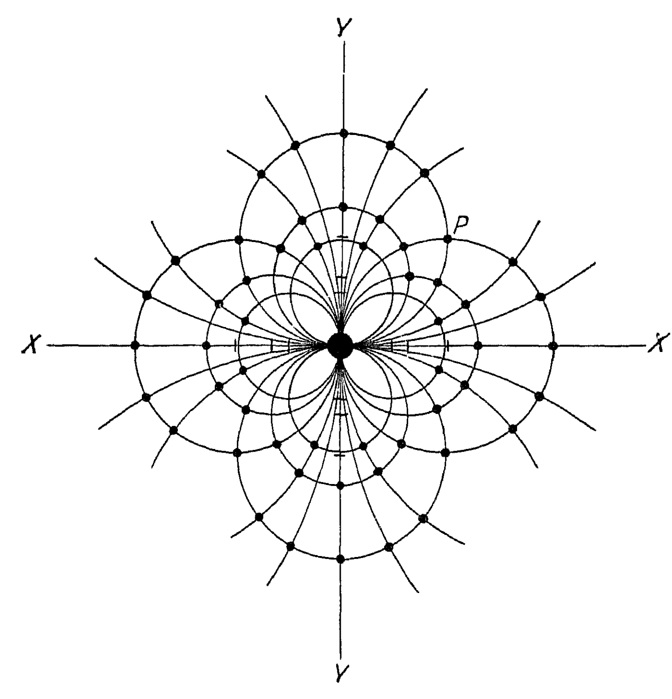


Fig. 293.
Zonenkreise des Lauediagramms Fig. 284 in der stereographischen Projektion.

Hat man aus den beiden Gleichungen (26) das Verhältnis der Indizes $h\,k\,l$

$$h : k : l = n \cdot h^* : n\,k^* : n\,l^*$$

berechnet, so kann man die drei Indizes durch Kürzen auf die teilerfremden Zahlen $h^*\,k^*\,l^*$ bringen und so die kristallographisch übliche Indizierung der Netzebene vornehmen.

Man weiß dann, daß in den Schnittpunkt der beiden Zonenkreise Reflexionen an der Netzebenenschar $(h^*\,k^*\,l^*)$ in den verschiedenen Ordnungen gelangen. Ob die Reflexion nur in einer oder gleichzeitig in mehreren Ordnungen stattfindet, läßt sich ohne Kenntnis der Spektralverteilung des eingestrahlten Lichtes nicht entscheiden, es soll später noch näher auf diesen Punkt eingegangen werden. Bei gut justierten Lauediagrammen gestattet die eben beschriebene stereographische Methode eine sehr einfache und übersichtliche Bezifferung der Bilder. Neben ihr wird häufig ein anderes Auswertungsverfahren verwendet, das in einer gnomonischen Umzeichnung des Lauediagrammes besteht.

Wie schon auf S. 280 erwähnt wurde, erhält man die gnomonische Projektion einer Kristallfläche, indem man ihre Normale mit der Projektionsebene

zum Schnitt bringt und den Schnittpunkt als Repräsentationspunkt für die Netzebene verwendet. In der Fig. 294 ist der Zusammenhang zwischen einem Lauebild und seiner gnomonischen Projektion dargestellt. Der Kristall befindet sich bei K. Die einfallende Strahlung kommt aus der Richtung S. Wenn eine reflektierende Netzebene die in der Figur durch $EEEE$ bezeichnete Lage besitzt, so gelangt der Interferenzstrahl in die Richtung KR, trifft also die als Projektionsebene gewählte Platte PPP im Punkte R. Jeder reflektierenden Netzebene ist auf der Platte ein derartiger Punkt zugeordnet, so daß man ein Lauediagramm auch als eine „Reflexionsprojektion" der im Kristall vorhandenen Netzebenenscharen bezeichnen kann. In dieser Reflexionsprojektion stellt der Punkt R (Lauepunkt) die Ebene $EEEE$ dar. Den gnomonischen Punkt G dieser Ebene erhält man, indem man ihre Normale KG mit der Projektionsebene $PPPP$ zum Schnitt bringt.

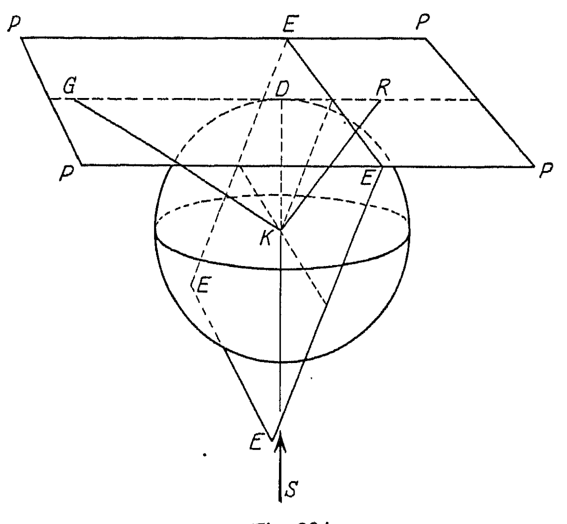


Fig. 294.
Zusammenhang zwischen Lauepunkt R und gnomonischem Punkt G.

Durch diese Konstruktion ist gezeigt, wie sich jedem Punkt des Lauebildes (Reflexionsprojektion) ein gnomonischer Punkt zuordnen läßt. Wenn diese Zuordnung durchgeführt ist, hat man das Lauediagramm in seine gnomonische Projektion „umgezeichnet". Da die Repräsentationspunkte G einer kristallographischen Zone in der gnomonischen Projektion auf geraden Linien liegen, bilden sich die

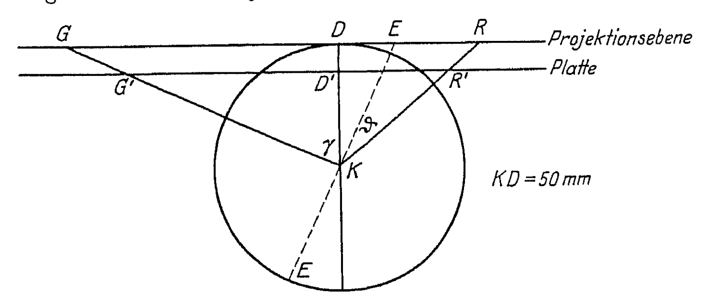


Fig. 295.
Berechnung von GD aus KD' (Abstand Kristall–Platte) und $D'R'$ (Abstand Durchstoßpunkt–Lauepunkt).

Zonenkreise des Lauediagrammes in der gnomonischen Projektion als gerade Punktreihen ab. Dies ist eine wichtige Eigenschaft dieses Auswertungsverfahrens. Bei nicht ganz genauer Einstellung oder nicht ganz genauer Vermessung besitzen die umgezeichneten gnomonischen Punkte eine gewisse Streuung; es läßt sich nun recht scharf entscheiden, ob Punkte, die auf einer Geraden liegen sollen, dies nicht tun, bzw. wie groß die Abweichungen von der geforderten Lage sind. Ein weiterer Vorteil der gnomonischen Auswertung liegt in der Tatsache,

daß, wenn die Projektionsebene normal zu einer der kristallographischen Achsen gewählt wird, die Indizierung der Reflexionen direkt aus den Koordinaten ihrer gnomonischen Projektion abgelesen werden können.

Wie man die Projektion rechnerisch durchzuführen hätte, läßt sich am besten aus der Fig. 294 entnehmen. Da die Punkte K, D, R und G alle in einer Ebene liegen, ist es klar, daß, wenn entweder der gnomonische Punkt G der Ebene EE oder der Reflexionspunkt R bekannt sind, der andere direkt daraus berechnet werden kann. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, alle Projektionen mit einem konstanten Abstand KD, also mit einem konstanten Kugelradius und zwar von 5 cm durchzuführen. Da die Laueaufnahmen mit verschiedenen Abständen Kristall-Platte durchgeführt werden, fällt dann die Projektionsebene nicht immer mit der photographischen Platte zusammen. Wie in solchen Fällen die Beziehungen zwischen den Lauepunkten und ihren gnomonischen Projektionen sind, kann man der Fig. 295 entnehmen. In ihr

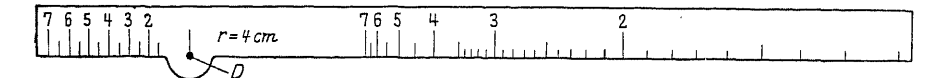


Fig. 296.
Gnomonisches Lineal.

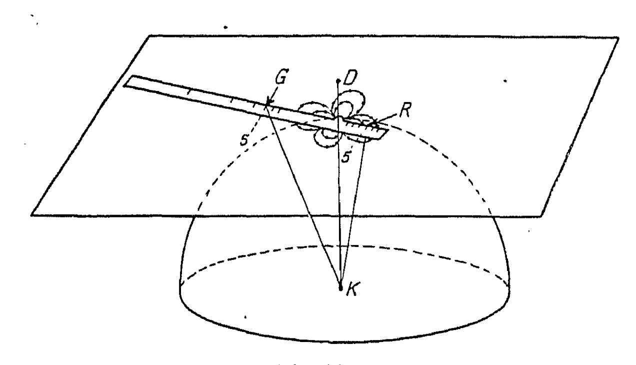


Fig. 297.
Verwendung des gnomonischen Lineals: Dem Punkt R des Lauediagrammes wird der gnomonische Punkt G zugeordnet. Kristall ist bei K.

ist die Zeichenebene senkrecht auf der Projektionsebene und auf der photographischen Platte zu denken. Die Spuren der beiden letzteren Ebenen sind GDR und $G'D'R'$. Aus der Figur folgt für den Abstand des zu berechnenden gnomonischen Punktes G vom Durchstoßpunkt

$$GD = KD \operatorname{tg} \gamma = KD \operatorname{cotg} \vartheta = 5 \operatorname{cotg} \vartheta, \tag{27}$$

wobei der Glanzwinkel ϑ durch

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{D'R'}{KD'} \tag{28}$$

gegeben ist.

Das Umzeichnen der Reflexionsprojektion in die gnomonische geschieht in der Praxis am besten mit Hilfe eines gnomonischen Lineals. Ein solches ist in Fig. 296 schematisch wiedergegeben. Die linke Seite enthält eine Teilung in Millimetern; mit ihr mißt man den Abstand des Lauepunktes vom Durchstoßpunkt D des Primärstrahles. Die rechte Seite ist in Übereinstimmung mit den Forderungen der Gleichungen (27) und (28) so eingeteilt, daß man die entsprechenden Distanzen GD direkt auf ihr ablesen kann. Ein solches Lineal gilt

immer nur für einen bestimmten Abstand Kristall—Platte; die Art seiner Verwendung läßt sich aus Fig. 297 entnehmen. Das Lineal wird in der Mitte bei D mit einer Stecknadel befestigt und es werden den einzelnen Lauepunkten mit Hilfe der beiden Skalen ihre gnomonischen Punkte direkt zugeordnet. Am besten verwendet man hierzu eine Kopie des auszuwertenden Lauediagrammes, die auf einem Reißbrett aufgespannt werden kann. Wenn man hierbei als Radius der Projektionskugel 5 cm benutzt, so liegen die gnomonischen Punkte der meisten Laueflecken außerhalb der von den Lauediagrammen selbst bedeckten Fläche. In Fig. 298 ist die Projektion des als Fig. 284 wiedergegebenen Lauediagrammes dargestellt.

Um die Lage eines gnomonischen Punktes G angeben zu können, zeichnen wir uns in die Ebene der gnomonischen Projektion ein Koordinatensystem, zu dessen Achsen wir die kristallographischen Richtungen x und y wählen. Wir suchen nun auch hier — wie früher bei der stereographischen Projektion —

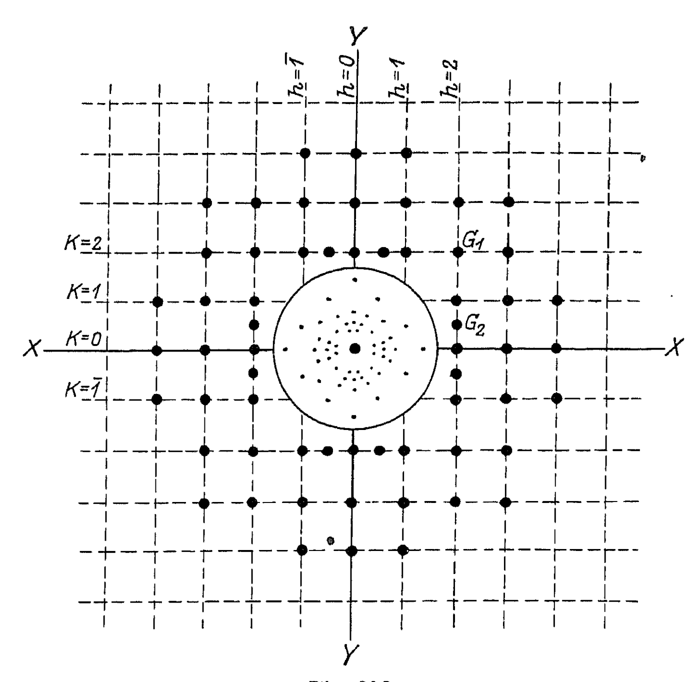


Fig. 298.
Gnomonische Projektion des Lauediagramms von SYLVIN nach der tetragonalen Achse (Fig. 284).

diejenigen Linien auf, auf welche die Ebenen einer Zone reflektieren; es sind hier gerade Linien. Nun zeichnen wir uns zunächst einmal die gnomonischen Punkte einiger wichtiger Ebenen und wählen dazu dieselben wie früher bei der Herstellung der Fig. 293, nämlich (1 0 1), (2 0 1), (3 0 1); aus Fig. 299 kann man sehen, daß die gnomonischen Punkte dieser Ebenen G_1, G_2 und G_3 gleiche Abstände voneinander bzw. vom Durchstoßpunkt besitzen; es ist:

$$DG_3 = G_3G_2 = G_2G_1 = KD = 5 \text{ cm} .$$

Denkt man sich die reflektierende Ebene wieder um die Richtungen KA, KB, KC als Achsen gedreht, so erhält man die Zonen dieser Richtungen: die gnomonischen Punkte wandern auf geraden Linien senkrecht zu DG und teilen die gnomonische Ebene in 5 cm breite Zonenstreifen ein. In derselben Weise erhält man eine

Einteilung senkrecht hierzu, so daß man ein quadratisches Netz in der Ebene bekommt, das dem stereographischen Kreisnetz der Fig. 293 entspricht; es ist in Fig. 298 gestrichelt gezeichnet. Die Richtungen der x- und y-Achse sind durch die Orientierung der Kristallplatte senkrecht zur Strahlrichtung gegeben. Da bei einem kubischen Kristall alle miteinander rechte Winkel einschließen und die Maßstäbe auf ihnen gleich sind, ist das Netz der Projektion ein quadratisches.

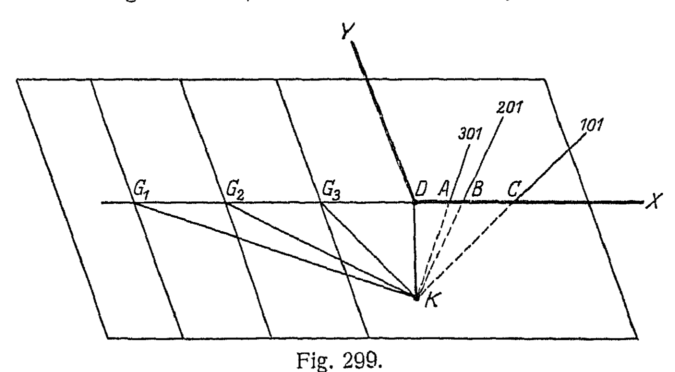


Fig. 299.
G_1, G_2, G_3 sind die gnomonischen Punkte zu den Durchstoßpunkten der Zonenachsen A, B, C; die Lauepunkte selbst sind nicht gezeichnet.

Die Seitenlänge dieses Netzes ist gleich dem Radius der Projektionskugel; in dem vorliegenden Fall also 5 cm. Die x- und y-Koordinaten eines Punktes dieser Ebene geben direkt die beiden ersten Indizes der dieser Reflexion entsprechenden Netzebene an. Der dritte Indizes ist immer 1, solange die c-Achse senkrecht auf der Projektionsebene steht. Daraus kann man zunächst sofort entnehmen, daß die Schnittpunkte aller Netzgeraden in der Projektionsebene den letzten Index 1 besitzen. Liegt ein Punkt zwischen diesen Geraden, so sind seine x- und y-Koordinaten echte Brüche, die man durch Multiplikation auf ganzzahlige Indizes bringen muß. Auf diese Weise erhält man Punkte, deren dritter Index größer ist als 1. So sind z. B. die Indizes des Lauepunktes, dem der gnomonische Punkt G_1 (in Fig. 298) entspricht, 221, die Indizes von G_2 412 usw.

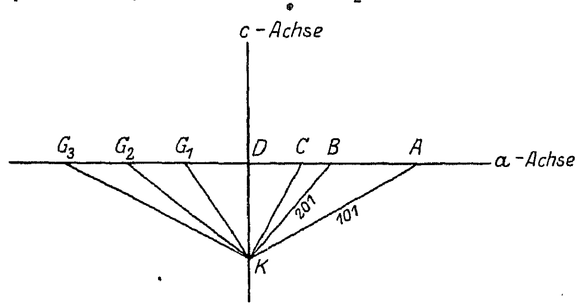


Fig. 300.
Gnomonische Projektion bei einem tetragonalen Kristall.

Ebenso einfach ist die Indizierung der gnomonischen Projektion eines Diagrammes, welches erhalten wird, wenn man einen tetragonalen Kristall parallel der c-Achse durchstrahlt. Da die x- und y-Richtung hier ebenfalls einander gleichwertig sind und aufeinander senkrecht stehen, ist das Koordinatennetz in der Projektionsebene ebenfalls quadratisch. Die Länge der Quadratseite ist allerdings hier nicht mehr gleich dem Radius der Projektionskugel, sondern muß erst berechnet werden. Die Fig. 300 zeigt einen Schnitt normal

zur Projektionsebene, der die c-Achse und die a-Achse des reflektierenden Kristall enthält. Die Spur der Ebene (101) trifft bei ihrer Verlängerung die Projektionsebene in einem Punkt A, dessen Lage durch

$$AD : KD = a : c\,; \quad \frac{a}{c} = \text{Achsenverhältnis}$$

gegeben ist. Die Seitenlänge des quadratischen Netzes ist

$$DG_1 = KD\,\frac{c}{a} = 5\,c \text{ Zentimeter,}$$

da a beim Achsenverhältnis stets als Einheit angenommen wird. Es geht also in die Maßbestimmung des Koordinatennetzes auf der Projektionsebene das Achsenverhältnis des durchleuchteten Kristalls ein.

In der gnomonischen Projektion eines rhombischen Kristalls ist das Koordinatennetz der Projektionsebene ein rechtwinkliges. Die Seitenlängen des Netzes sind hier wiederum durch den Radius der Projektionskugel und durch das Achsenverhältnis $a : 1 : c$ bestimmt.

Bei hexagonalen und rhomboedrischen Kristallen ist das Koordinatennetz in der Projektionsebene von der in der Fig. 301 gezeichneten Art, wenn man die MILLER-BRAVAISschen Indizes verwendet und parallel zur Hauptachse bestrahlt.

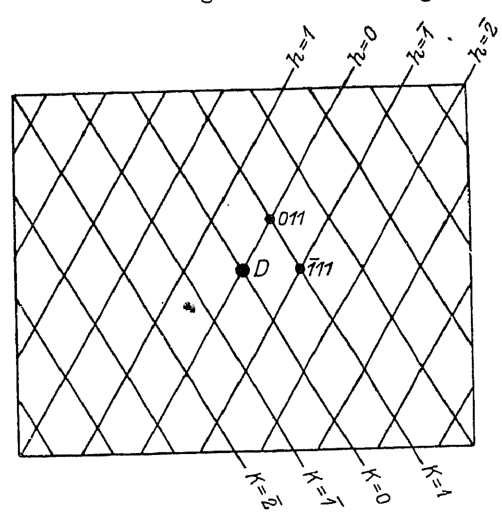


Fig. 301.
Gnomonisches Netz eines hexagonalen Kristalles.
D = Durchstoßpunkt.

Im monoklinen Fall ist das Koordinatennetz in der Projektionsebene schiefwinklig, wenn die Aufnahme senkrecht zur Hauptachse des monoklinen Systems gemacht wurde. Der Winkel ist durch den kristallographisch vermessenen Winkel β gegeben, die Längen der Kanten sind durch das Verhältnis a und c bestimmt. Bei Aufnahmen senkrecht zu (1 0 0) und (0 0 1) besteht das Netz aus Rechtecken, deren Kantenlängen sich zueinander verhalten wie die Achse b und c bzw. a und b. Im triklinen Fall besteht das Koordinatennetz in der Projektionsebene senkrecht auf einer der drei Achsen stets aus schiefen Parallelogrammen. Winkel und Kantenlängen sind durch die Winkel und Kanten des Elementarkörpers gegeben.

Mit Hilfe dieses Projektionsverfahrens ist es zuweilen möglich, auch Aufnahmen auszuwerten, deren Einstellung nicht ganz geglückt war; in solchen Bildern weichen die Interferenzpunkte von den Schnittpunkten des Koordinatennetzes ein wenig ab, aber, wenn die Abweichungen nicht zu groß sind, ist es oft möglich, sie doch einem bestimmten Schnittpunkt und damit einem bestimmten Indizestripel zuzuteilen.

Wenn die Wachstumsflächen eines Kristalles schlecht ausgebildet sind, ist es oft recht schwer, ihn am Goniometer so einzustellen, daß man genau parallel einer kristallographischen Richtung durchstrahlen kann. In solchen Fällen hilft die Justierung durch direkte Beobachtung der Interferenzen am Leuchtschirm außerordentlich, und es ist möglich, auch Kristalle, die überhaupt keine äußere Flächenausbildung zeigen, zunächst durch visuelle Beobach-

tung am Leuchtschirm in symmetrische Lage zu bringen und dann sehr präzise Lauebilder von ihnen zu erhalten. Es empfiehlt sich überhaupt, stets ein Lauediagramm vor der Aufnahme am Leuchtschirm einzustellen und erst dann zu exponieren, wenn man den Eindruck eines gut symmetrischen Punktbildes bekommen hat.

Immer dann, wenn man senkrecht zu kristallographischen Koordinatenebenen, also in Richtung kristallographischer Achsen durchleuchtet, sind die bisher erwähnten Methoden der stereographischen bzw. gnomonischen Projektion ausreichend, um die Indizierung der Diagramme rasch und sicher durchzuführen. Wünscht man aber aus irgendeinem Grund — um z. B. eine bestimmte Netzebene zur Reflexion zu bringen oder um gewisse Symmetrieverhältnisse des Kristalls zu studieren —, Laueaufnahmen zu beziffern, bei denen der einfallende Strahl einen größeren Winkel mit den kristallographischen Achsen einschließt, so kann man verschiedene Wege einschlagen. Wenn die Durchleuchtung senkrecht zu einer niedrig indizierten Netzebene stattgefunden hat, also z. B. im kubischen System senkrecht zu [101] oder [1 1 1], empfiehlt sich besonders der folgende, im Anschluß an R. W. G. Wyckoff dargestellte Weg.

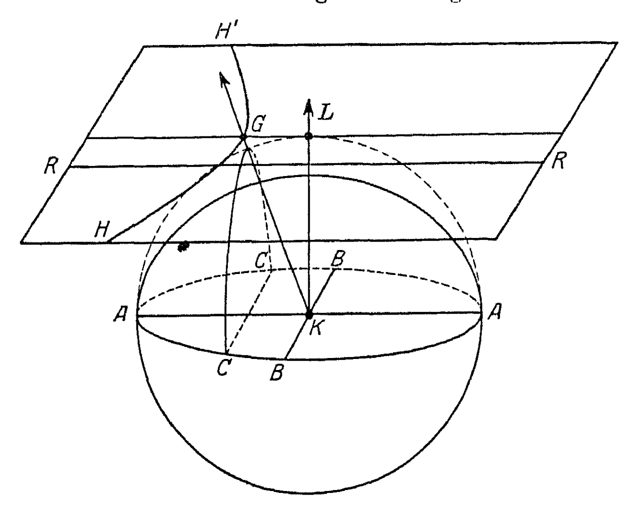


Fig. 302.
Der Punkt G bewegt sich bei Drehung des Kristalles um AA auf einer Hyperbel, bei Drehung um BB auf einer Geraden.

Man zeichnet sich zunächst die gnomonische Projektion des gefundenen Diagrammes mit Hilfe des früher erwähnten Lineals, dann denkt man sich den Kristall langsam so gedreht, daß er einer Lage zustrebt, in der die Durchleuchtung parallel einer der kristallographischen Achse erfolgt. Bei dieser Drehung des Kristalles werden die Punkte auf dem Lauediagramm zu wandern beginnen, und daher auch die Punkte der gnomonischen Projektion des Diagrammes ihren Ort verändern. Wenn man in die rationale Lage des Kristalls gekommen ist, erhält man das dieser Orientierung zukommende einfache Lauediagramm; in ihm kann man unmittelbar die Indizes aller Interferenzen aus ihrer Lage zum Koordinatennetz in der Projektionsebene angeben. Worauf es jetzt ankommt, ist zu wissen, wie sich bei der Drehung des Kristalls aus der rationalen Lage die Netzeinteilung der Projektionsebene verändert. Denn dann kann man das für die rationale Lage gültige Koordinatennetz einfach auf die Lage, in der die Aufnahme stattgefunden hat, transformieren und wiederum aus der nunmehr für diese Lage gültigen Netz einteilung die Indizierung der Interferenzpunkte direkt ablesen. Um diese Trans-

formation der Netzeinteilung zu finden, betrachten wir die Fig. 302. Der Kristall befindet sich bei K. Er reflektiert an einer Netzebene, deren Normale die Strecke KG ist; der gnomonische Punkt des von dieser Netzebene erzeugten Lauepunktes liegt bei G. Denkt man sich nun den Kristall um die Achse AA gedreht, so beschreibt die Normale der reflektierenden Netzebene einen Kreiskegel, welcher aus der Projektionskugel den Kreis CC, aus der Projektionsebene die Hyperbel HH' herausschneidet. Bei der Drehung um die AA-Achse bewegt sich also der gnomonische Punkt der reflektierenden Ebene auf einer Hyperbel. Dasselbe gilt natürlich für alle anderen Netzebenen des Kristalles, so daß man bezüglich der Drehung des Kristalles um die Achse AA eine Hyperbeleinteilung der Projektionsebene erhält.

Denkt man sich andererseits den Kristall um die Achse BB gedreht, so beschreibt die Normale der reflektierenden Netzebene wiederum einen Kreiskegel, der aus der Projektionskugel den Kreis ALA herausschneidet. Dieser größte Kugelkreis projiziert sich auf die gnomonische Ebene als Gerade. Man erhält daher in dieser Ebene eine aus Geraden und Hyperbeln bestehende Netzeinteilung, aus der man unmittelbar entnehmen kann, wohin ein bestimmter Lauepunkt bei der Drehung des Kristalles um eine beliebige Achse gelangt, denn jede Drehung des Kristalles kann man sich zusammengesetzt denken aus bestimmten Drehungen um die beiden aufeinander senkrechten Achsen AA und BB. Mit Hilfe dieses Netzes gelingt es leicht, gnomonische Projektionen von Diagrammen, die schief zu kristallographischen Achsen aufgenommen wurden, auf senkrechte Aufnahmen zu transformieren [87].

Wenn die Bezifferung eines Lauediagrammes durchgeführt ist, weiß man zwar, von welcher Netzebene jeder beobachtete Interferenzfleck erzeugt worden ist, aber noch ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Lage der Interferenzen und der Struktur des Kristalles gegeben. Um hier weiter zu kommen, vermißt man zunächst die Entfernungen der einzelnen Reflexionen vom Durchstoßpunkt und berechnet aus ihnen durch Division mit der bekannten Entfernung Kristall — Platte die Tangenten der Ablenkungswinkel 2ϑ und die Glanzwinkel ϑ für die verschiedenen Netzebenen. Um von ihnen auf die den Kristall charakterisierenden Größen a, b, c, α, β, γ zu kommen, verwendet man wiederum die quadratische Form des Gitters. Bei der Strukturbestimmung eines kubischen Kristalls erhält man z. B. als Ergebnis der Auswertung des Lauediagrammes ein Gleichungssystem

$$\sin\vartheta_{hkl} = \frac{\lambda_{hkl}}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad : \tag{29}$$

eine Gleichung für jede beobachtete Netzebene. In diesem System sind als Ergebnis der Bezifferung des Diagramms in jeder Gleichung die Indizes $(h\,k\,l)$ und die Winkel ϑ_{hkl} bekannt; die Größe a ist die eigentliche Unbekannte, auf deren Bestimmung der Versuch ausgeht. Aber im Gegensatz zu den monochromatischen Diagrammen sind hier auch die Wellenlängen λ_{hkl}, die in die verschiedenen Gleichungen eingesetzt werden müssen, nicht bekannt; man kann daher dieses System von quadratischen Gleichungen nicht einfach auflösen. Während sich das Gleichungssystem (15) auf S. 347, das für monochromatische Diagramme gilt, nicht direkt auflösen läßt, weil die $h\,k\,l$ nicht gegeben sind, kennen wir zwar im vorliegenden System für jede Gleichung die $h\,k\,l$, es läßt sich aber auch dieses System nicht direkt auflösen, da die λ-Werte in jeder einzelnen Gleichung unbekannt bleiben. Die Auflösung gelingt nur dann, wenn man sich irgendwoher Kenntnis über die für die einzelnen Gleichungen geltenden λ-Werte verschaffen kann.

Dies ist dadurch möglich, daß man im weißen Spektrum gewisse Wellenlängen plötzlich zum Verschwinden bringen kann. Wenn man nämlich die Laue-

aufnahmen nicht photographisch macht, sondern jonometrisch registriert, oder am Leuchtschirm beobachtet, kann man die Änderung der Intensität eines Interferenzfleckes verfolgen, wenn man die Spannung, die am Röntgenrohr liegt, langsam vermindert. Wenn konstante Gleichspannung zur Verfügung steht, kommt man schließlich an einen Punkt, wo der Interferenzfleck ziemlich plötzlich verschwindet. Denn eine gewisse herausgegriffene Wellenlänge des Bremsstrahlspektrums verschwindet plötzlich, wenn die Anregungsspannung den aus der EINSTEINschen Gleichung geforderten Wert nicht mehr besitzt. Aus dem Spannungswert, bei dem dies der Fall ist, läßt sich nach der Gleichung $eV = h\nu$ die in diesen Interferenzpunkt reflektierte Wellenlänge berechnen, ohne daß in irgendwelcher Weise Gebrauch von der Struktur des Kristalls gemacht werden müßte.

Dieses Verfahren ist zwar theoretisch sehr verlockend, aber experimentell schwer durchführbar, da es einen Betrieb mit konstanter Gleichspannung voraussetzt, die stetig veränderlich und sehr genau meßbar sein muß. Wenn nun auch durch die im ersten Abschnitt auf S. 57 geschilderte Stabilivolthochspannungsanlage eine bis auf etwa $1^0/_0$ konstante Gleichspannung keine Schwierigkeiten mehr bietet, so ist doch das Messen der Spannung nicht besonders einfach. Daher empfiehlt sich bei solchen Fällen ein anderes Verfahren, das zwar auch nicht einfach ist, aber doch recht rasch zum Ziele führt, wenn man bedenkt, daß es im kubischen Falle genügt, von einem einzigen Punkt die Wellenlänge bestimmt zu haben, und man dann aus der entsprechenden Gleichung des Systems (29) die Größe a berechnen kann. Man stellt den zu untersuchenden Kristall am Leuchtschirm in die symmetrische Lage ein, nimmt ein Lauebild auf und beziffert es. Dann sucht man am Schirm einen recht intensiven Punkt aus und beobachtet das Verhalten dieser Intensität, wenn man bestimmte Absorptionsschirme in den Strahlengang schiebt. Von diesen Absorptionsschirmen stellt man sich eine Serie so her, daß ihre K-Absorptionskanten über den ganzen in Betracht kommenden Spektralbereich verteilt sind. Am einfachsten geht dies, indem man Lösungen der betreffenden Substanzen in Filtrierpapier aufnimmt oder Emulsionen mit Acetylcellulose, Nitrocellulose oder Gelatine anrührt und in Filme ausgießt. Nun stellt man mit dem weichsten Absorptionsschirm beginnend diejenige Substanz fest, bei deren Vorschalten der herausgegriffene Lauefleck — z. B. die Reflexion (2 1 1) — eine plötzliche Schwächung der Intensität im Verhältnis zu anderen benachbarten Flecken erfährt. Man kann dann sagen, daß die Wellenlänge des in dieser Richtung reflektierten Lichtes ein wenig kleiner sein muß, als die K-Absorptionswellenlänge der verwendeten Absorptionssubstanz. Man kann natürlich auf diese Weise nur einen beiläufigen Wert für die Wellenlänge in der Gleichung (29) erhalten und daher auch den Netzebenenabstand nur angenähert erschließen. Die Genauigkeit wird um so größer, je näher die Absorptionskanten der Schirme einander liegen. Wenn man also auch nach einer dieser Methoden die Wellenlängen λ_{hkl} messen, und daher im Gleichungssystem bis auf die Unbekannte a prinzipiell alle anderen Größen bestimmen kann, so erhält man doch auch hier nur den Netzebenenabstand und nicht die Identitätsperioden und muß wiederum an möglichst vielen Reflexionen das Vorhandensein einer bestimmten Elementarzelle überprüfen. Man sieht daraus, daß das ganze verhältnismäßig komplizierte Vorgehen doch nicht soweit führt wie die Vermessung der Elementarkörperkanten aus monochromatischen Drehdiagrammen, so daß man Lauediagramme heute wohl fast nicht mehr zur Bestimmung der Translationsgruppen verwenden wird.

Wenn man hingegen die Elementarkörpergröße aus anderen Messungen bereits kennt, liefern Laueaufnahmen sehr wertvolle Beiträge zur Übersicht über die reflektierenden Netzebenen, unter Umständen auch über die Intensitäten. Man kennt nämlich meist ziemlich genau aus der am Rohr liegenden Spannung die hartwellige Grenze des Bremsstrahlspektrums, also die kürzesten noch in ihm

enthaltenen Wellenlängen. Andererseits kann man durch nichtselektive Absorption mit Hilfe von Al-Folien den langwelligen Abstieg ebenfalls verhältnismäßig scharf machen, so daß man einen ganz bestimmten — bekannten — Bereich von Wellenlängen zwischen λ_{max} und λ_{min} zur Verfügung hat. Wenn $\lambda_{max} < 2\lambda_{min}$ ist, wird in jeden Lauefleck nur eine einzige Wellenlänge reflektiert, da diejenigen „Obertöne", die in zweiter Ordnung hinreflektiert werden könnten, im Spektrum nicht mehr vorhanden sind. Man kann dann aus den gefundenen Reflexionen direkt darauf schließen, welche Ebenen auftreten und welche ausgelöscht sind, erhält also durch die Bezifferung der Lauediagramme einen wichtigen Aufschluß über die Statistik der auftretenden Netzebenenreflexionen. Dieser Aufschluß ist um so wertvoller, als Lauediagramme häufig sehr punktreich sind — siehe z. B. Fig. 286 oder 287 — also bei einem einzigen Diagramm sehr viele Ebenen bezüglich ihres Verhaltens übersehen werden können. Die experimentelle Voraussetzung, daß $\lambda_{max} < 2\lambda_{min}$ sein muß, läßt sich stets erreichen, weil man immer durch Einschalten eines selektiven Filters das Bremsstrahlspektrum nach der kurzwelligen Seite plötzlich abbrechen kann. Besonders wenn man es auf die Untersuchung hoch indizierter Netzebenen abgesehen hat, erweisen sich Lauediagramme als Hilfsmittel für Raumgruppenbestimmungen als sehr zweckmäßig. Auf die Verwertung der Interferenzintensitäten möge erst in einem späteren Kapitel näher eingegangen werden.

2. Die Indizierung von monochromatischen Drehdiagrammen.

Um einen allgemeinen Überblick über möglichst viele reflektierende Netzebenen zu erhalten, eignen sich neben Lauediagrammen besonders gut Drehdiagramme, die mit kleinen Kristallen aufgenommen worden sind und bei Verwendung zylindrischer Filme das Aussehen des in Fig. 270 abgebildeten Schichtliniendiagrammes haben. Wenn man die kristallographische Indizierung $[u\,v\,w]$ der Drehachse kennt, kann man zunächst sofort sagen, daß auf die n te Schichtlinie alle Ebenen $(h\,k\,l)$ reflektieren, für die

$$h\,u + k\,v + l\,w = n \tag{30}$$

gilt. Bei der Drehung um eine kristallographische Achse ist hierdurch bereits ein Index festgelegt. So weiß man z. B. bei der Drehung eines rhombischen Kristalles um die c-Achse, daß am Äquator alle Interferenzen $(h\,k\,o)$ liegen, während auf der ersten Schichtlinie $l = 1$ sein muß usw. Die weitere Bezifferung der Diagramme erfolgt dann so, wie es am Beispiel des weißen Zinns auf S. 359 ff. gezeigt worden ist. Am Äquator erhält man durch Vermessung des Abstandes symmetrisch vom Durchstoßpunkt gelegener Interferenzflecke direkt den vierfachen Glanzwinkel 4ϑ, der in die quadratische Form

$$\sin^2\vartheta = f(a,\, b,\, c,\, \alpha,\, \beta,\, \gamma) \tag{31}$$

einzusetzen ist, während man durch die Vermessung des Abstandes symmetrischer Punkte auf einer Schichtlinie einen Winkel α erhält, der mit $2\vartheta = \chi$ durch die Gleichung

$$\cos\chi = \cos\alpha\cos\mu_n \tag{32}$$

zusammenhängt; μ_n ist der Winkelabstand der gerade betrachteten n-ten Schichtlinie vom Äquator.

Bei Verwendung ebener Platten liefert der halbe Abstand zweier symmetrisch gelegener Interferenzflecke durch die Entfernung Kristall — Platte dividiert in allen Fällen direkt den tg χ. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, ein von E. Schiebold angegebenes Auswertungsverfahren zur Indizierung zu benutzen, das auch eine graphische Durchführung der Bezifferung gestattet. Bezüglich aller graphischen Auswertungsmethoden von Röntgenogrammen sei auf eine ausführliche Arbeit desselben Verfassers hingewiesen [88].

Besondere Sicherheit erlangt die auf diese Weise erhältliche Übersicht über die reflektierenden Netzebenen durch folgenden Umstand: Auf dem Schichtliniendiagramm eines rhombischen Kristalles um die Richtung [0 0 1] reflektiert die Ebene (2 0 1) z. B. auf die erste Schichtlinie an eine ganz bestimmte Stelle. Dreht man denselben Kristall um die Richtung [1 0 0], so reflektiert dieselbe Ebene auf die zweite Schichtlinie, während man sie bei einem Drehdiagramm um [0 1 0] auf dem Äquator vorfindet. Auf mehreren unter verschiedenen Umständen aufgenommenen Diagrammen liegt also ein und dieselbe Ebene je nach ihrer Lage im Gitter an ganz verschiedenen Stellen; hat man sie immer wieder an den vorherzusehenden Punkten aufgefunden, so kann man über ihr Auftreten nicht mehr im Zweifel sein: Eine für die Raumgruppenbestimmung wesentliche Ebene soll man auf mindestens zwei unabhängigen Diagrammen an den vorherzusehenden Orten festgestellt haben, ehe man das Vorhandensein dieser Reflexion als experimentell gesichert hinstellt. Ebenso mache man sich zur Regel: wenn eine bestimmte Ebenengattung, z. B. $(h\,k\,o)$ für die Auswahl der Raumgruppe maßgebend ist, möglichst viele Individuen dieser Flächenart — also möglichst viele Bipyramiden, Prismen, Pinakoide usw. aufzusuchen — und jede einzelne von ihnen auf mehreren Diagrammen festzustellen.

Um diese Übersicht zu erreichen sind meist die zur Translationsgruppenbestimmung verwendeten Drehdiagramme recht geeignet. Unter Umständen ist es möglich, schon aus drei oder vier Drehdiagrammen um niedrig indizierte kristallographische Richtungen eine genügende Zahl mehrfach festgestellter Reflexionen zur Bestimmung der Raumgruppe zu erhalten. Wenn die Elementarkörperdimensionen groß werden und die Symmetrie des zu untersuchenden Kristalles niedrig ist, liegen aber häufig auf den einzelnen Schichtlinien die Reflexionen sehr nahe beisammen, was für die Vermessung der Schichtlinienabstände vorteilhaft ist, da sich die Linien gut ausprägen, die Indizierung auf den einzelnen Schichtlinien aber unter Umständen sehr erschwert, da in solchen Fällen durch die quadratische Form sehr viele theoretische Reflexionen gefordert werden, so daß irgendein vermessener Interferenzfleck durch mehrere Ebenen innerhalb der Fehlergrenzen wiedergegeben werden kann. Dann wird die Indizierung vieldeutig und es kann aus dem Vorhandensein gewisser Diagrammpunkte nicht mit Sicherheit auf bestimmte Ebenenreflexe geschlossen. Hier kann man sich in verschiedener Weise helfen:

1. Im Drehdiagramm eines rhombischen Kristalles um [0 0 1] sollen z. B. auf der ersten Schichtlinie die Ebenen (3 2 1) und (4 0 1) so nahe beisammen auftreten, daß man nicht entscheiden kann, ob der dort vorhandene Interferenzfleck mit (3 2 1) oder mit (4 0 1) zu indizieren ist. Für die Raumgruppenbestimmung sind aber gerade die Ebenen $(h\,o\,l)$ wichtig. Hier hilft eine Betrachtung des Drehdiagrammes um die [0 1 0]-Richtung. Hier reflektiert nämlich (3 2 1) auf die zweite Schichtlinie, während (4 0 1) am Äquator liegt; sie können sich also hier sicher nicht stören. Findet man sie hier beide, so rührt der Fleck auf dem Drehdiagramm um [0 0 1] von beiden her, fehlt eine, so stammt er nur von der anderen.

2. Das Auftreten der vielen Interferenzen auf dichtbelegten Schichtlinien ist darauf zurückzuführen, daß bei derartigen Aufnahmen der reflektierende Kristall stets um 360° gedreht wird, um eben wohl ausgebildete Schichtlinien zu erhalten. Hat man es aber nur auf bestimmte Ebenen abgesehen, von denen man entscheiden will, ob sie auftreten oder nicht, so ist es vorteilhaft, nur um diejenigen Bereiche zu drehen, in welchen die gerade betrachteten Ebenen reflektieren. Man ergänzt daher am besten die Befunde an den in kleinen Drehkammern gemachten Aufnahmen durch Messungen an einem Spektrometer. Hier kann man den Kristall, den man am Goniometer

oder mit Hilfe des Leuchtschirmes genau justiert hat, in jede gewünschte Lage bringen und die von ihm in dieser Stellung reflektierte Intensität jonometrisch oder photographisch registrieren. Da man den Kristall nur um den unbedingt nötigen Winkelbereich bewegt, ist hier auch die Expositionszeit sehr gut ausgenützt, d. h. man kann bei langer Exposition auch noch das Vorhandensein sehr schwacher Reflexionen feststellen. Man kann auch den Kristall einfach am Leuchtschirm in die Reflexionslage stellen und dann ohne ihn zu bewegen, exponieren, wenn man sicher ist, daß das eingestrahlte Licht ganz frei von Intensität ist, die die Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ hat. Ist das nicht der Fall, so reflektiert die eingestellte Ebene $(h\,k\,l)$ $\frac{\lambda}{2}$ in zweiter Ordnung und man kann aus dem Vorhandensein einer Schwärzung nicht darauf schließen, daß die Reflexion $(h\,k\,l)$ auftritt. Es ist aber nicht schwer, das Primärlicht durch vorherige Reflexion an einem Kristall völlig monochromatisch zu machen bzw. durch geeignete Filter die Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ herauszunehmen.

Da man einen derartigen Spektrographen gleichzeitig für spektroskopische Aufnahmen und für Laueaufnahmen verwenden kann (S. 397), erfüllt dieses Verfahren der Ergänzung von Schichtliniendiagrammen durch jonometrische bzw. photographische Spektralaufnahmen alle Anforderungen sowohl an die experimentelle Sicherheit der Ergebnisse als auch an die allgemeine Verwendbarkeit der Apparate. Das, worauf es bei der Ergänzung der Schichtlinienaufnahmen ankommt, ist die Kenntnis der Lage des Kristalles im Augenblick der Reflexion; sie läßt sich hier am Teilkreis direkt ablesen. In anderer Weise wird sie bei dem Röntgengoniometer von K. Weissenberg vermittelt: hier ist zwangsläufig mit der Kristalldrehung eine Bewegung der Platte gekoppelt, so daß aus der Lage des Interferenzpunktes auf der Platte auch die Kristallstellung im Moment der Reflexion zurückgerechnet werden kann [89].

3. Bei nadelförmigen Kristallen ist es unter Umständen nur möglich die Nadelachse parallel der Drehachse einzustellen, weil die anderen Ausdehnungen zu gering sind, um eine genaue Justierung zu gestatten. Auf dem Drehdiagramm um die als c-Achse angenommene Nadelachse tritt aber die Reflexion (0 0 1) sicher nicht auf, da diese Ebene, während der Drehung stets parallel der einfallenden Strahlung bleibt. Unter Umständen können auch andere Ebenen $(h\,k\,l)$, deren Normale mit der Drehachse kleinere Winkel einschließen als ϑ_{hkl}, nicht zur Reflexion gelangen. In solchen Fällen hilft man sich dadurch, daß man die Drehachse gegen den einfallenden Strahl so neigt, daß der Winkel β zwischen beiden komplementär zu ϑ_{001} ist. Dann liegt während des ganzen Versuches die Basis (0 0 1) unter dem Reflexionswinkel gegen den Primärstrahl und die an ihr zustande kommende Reflexion muß an eine ganz bestimmte Stelle der Platte — in die vertikale Mittellinie — gelangen, wo sie sicher mit keiner anderen Interferenz koinzidieren kann. Da man aus dem Schichtlinienabstand des „aufrechten" Bildes die Identitätsperiode auf [0 0 1] berechnen kann, läßt sich durch derartige „schiefe" Aufnahmen entscheiden, ob d_{001} gleich J_{001} ist oder ob eine andere Beziehung zwischen beiden Größen besteht. Voraussetzung ist wieder Abwesenheit der Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ [90].

Auch die anderen Ebenen, welche bei der aufrechten Aufnahme nicht reflektieren konnten, lassen sich durch geeignete Schiefstellung zur Reflexion bringen, so daß man die Übersicht über die reflektierenden Flächen auf diese Weise vervollständigen kann. Diese Methode ist besonders dann wichtig, wenn man nur um eine bestimmte Richtung Drehdiagramme erhalten kann, wie dies z. B. bei den natürlichen Fasern der Fall ist. Hat man justierbare Kristalle

vor sich, so ist es vorteilhafter, Drehdiagramme um andere Richtungen herzustellen, weil man hierdurch einerseits die Identitätsperioden auf diesen neuen Richtungen direkt vermessen und andererseits mehr neue Netzebenen zur Reflexion bringen kann [91].

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es beim Vorhandensein goniometrisch justierbarer Kristalle — sie brauchen nur $^1/_3$ mm Maximalausdehnung besitzen — durch geeignete Versuchsanordnungen immer möglich ist, genügend viele Flächen zur Reflexion zu bringen, um eine ausreichende Übersicht für die Raumgruppenbestimmung zu haben. Insbesondere ist es stets möglich, gewisse besonders wichtige Ebenen mit Hilfe eines Teilkreisröntgengoniometers sehr genau darauf zu prüfen, ob sie in erster Ordnung reflektieren oder nicht. Sind die Kristalle goniometrisch nicht justierbar, so kann man sie meist am Leuchtschirm visuell justieren und dann mit ihnen die nötigen Experimente vornehmen, um die für die Raumgruppenbestimmung notwendige Übersicht über die reflektierenden Ebenen zu erhalten. In all diesen Fällen läßt sich die Bestimmung der Raumgruppe beim Vorhandensein genügender Versuchsdaten und bei bekannter Kristallklasse mit großer Sicherheit durchführen, d. h. es lassen sich eine Zahl von Raumgruppen als mit sicher festgestellten experimentellen Befunden unverträglich ausschließen. Nicht so sicher sind die Ergebnisse dann, wenn man nicht alle nötigen Netzebenen gesondert zur Reflexion bringen kann, wie dies z. B. der Fall ist, wenn nur pulverförmige Kristalle vorliegen.

3. Die Bestimmung der Raumgruppe aus der Statistik der Röntgenreflexionen.

Wenn man die allgemeinste Punktlage in einer Raumgruppe betrachtet, so folgt aus den Koordinatenwerten der Beugungszentren, daß gewisse Reflexionen $(h\,k\,l)$ unter Umständen nicht auftreten können, da der Strukturfaktor für sie verschwindet. Diese Auslöschungen sind für die betreffende Raumgruppe insofern charakteristisch, als ihre Symmetrieverhältnisse das Auftreten der betreffenden Reflexionen verbieten. Ist die Reflexion $(h\,k\,l)$ doch beobachtet worden, so ist hierdurch diese Raumgruppe streng ausgeschlossen. Alle durch die Symmetrieverhältnisse der Raumgruppe nicht ausgelöschten Interferenzen müssen vorhanden sein, wenn sich Atome von merklichem Streuvermögen in allgemeinster Lage $(x\,y\,z)$ befinden. Nehmen aber — was häufig vorkommt — die meisten oder alle Atome niedriger zählige Punktlagen ein und besitzen sie spezielle, rationale Parameterwerte, so kommen zu den durch die Symmetrieelemente geforderten Auslöschungen noch andere hinzu, die nichts mit den geometrischen Symmetrieverhältnissen zu tun haben und durch eine „zufällige" spezielle Anordnung der Atome bedingt sind. Dies hat zur Folge, daß das Nichtauftreten einer Reflexion nur dann entscheidend für das Ausschließen einer Raumgruppe sein kann, wenn man weiß, daß sich Atome mit starkem Beugungsvermögen in allgemeiner Punktlage befinden.

Demgemäß ist es beim Aufsuchen der Raumgruppe zweckmäßig, zunächst alle Gruppen auszuschließen, die den experimentellen Befunden widersprechen; es sind die, welche das Verschwinden von Interferenzen verlangen, die in den Diagrammen mit Sicherheit festgestellt wurden; nach ihrem Ausscheiden bleiben meist noch mehrere Gruppen übrig. Nur wenn aus den Diagrammen sich ergibt, daß gar keine gesetzmäßigen Auslöschungen vorkommen, lassen sich alle Raumgruppen der vorliegenden Kristallklasse bis auf die erste streng ausschließen, denn die erste Gruppe jeder Klasse fordert überhaupt keine Auslöschungen. In allen anderen Fällen muß zwischen den übrigbleibenden Gruppen durch eine besondere Diskussion entschieden werden. Die für die 230 Raumgruppen charakteristischen Auslöschungen im Falle des Vorhandenseins allgemein gelegener Beugungszentren sind in der folgenden Tabelle 67 zusammengestellt.

Tabelle 67.

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symmetrie der in dieser Raumgruppe möglichen Punktgruppen (Inseln).
		Monoklin domatische Klasse C_s.			
$\mathfrak{C}_s^1$	Γ_m	Keine	2	1	$1C_s$
$\mathfrak{C}_s^2$	Γ_m	$(h\,o\,l)$ wenn h ungerade bzw. wenn l ungerade bzw. wenn $(h+l)$ ungerade[1])	2	2	$2C_1$
$\mathfrak{C}_s^3$	Γ_m'	$(h\,k\,l)$ wenn $\begin{cases}(h+k+l) \text{ bzw.}\\(k+l) \text{ bzw.}\\(h+k) \text{ ungerade}\end{cases}$ [1])	4	2	$2C_s$
$\mathfrak{C}_s^4$	Γ_m'	Wie bei C_s^3, außerdem $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade; $(h\,o\,l)$ in 4. Ordnung, wenn $h+l$ ungerade.	4	4	$4C_1$
		Monoklin sphenoidische Klasse C_2.			
$\mathfrak{C}_2^1$	Γ_m	Keine	2	1	$1C_2$
$\mathfrak{C}_2^2$	Γ_m	$(0\,1\,0)$ in ungeraden Ordnungen	2	2	$2C_1$
$\mathfrak{C}_2^3$	Γ_m'	Bei geeigneter Wahl von a und c: $\left.\begin{matrix}(o\,k\,l)\\(h\,k\,o)\\(h\,k\,l)\end{matrix}\right\}$ wenn $(h+k+l)$ ungerade	4	2	$2C_2$
		Monoklin prismatische Klasse C_{2h}.			
$\mathfrak{C}_{2h}^1$	Γ_m	Keine	4	1	$1C_{2h}$
$\mathfrak{C}_{2h}^2$	Γ_m	$(o\,k\,o)$ in ungeraden Ordnungen	4	2	$2C_i$, $2C_s$
$\mathfrak{C}_{2h}^3$	Γ_m'	$(h\,k\,l)$ wenn $\left\{\begin{matrix}(h+k+l) \text{ bzw.}\\(h+l) \text{ bzw.}\\(h+k)\end{matrix}\right\}$ ungerade je nach Koordinatenwahl	8	2	$2C_{2h}$, $4C_i$
$\mathfrak{C}_{2h}^4$	Γ_m	$(h\,o\,l)$ wenn $\left\{\begin{matrix}h \text{ bzw.}\\l \text{ bzw.}\\h+l\end{matrix}\right\}$ ungerade je nach Koordinatenwahl	4	2	$2C_i$, $2C_2$
$\mathfrak{C}_{2h}^5$	Γ_m	Wie C_{2h}^4 außerdem $(o\,k\,o)$ in ungeraden Ordnungen	4	2	$2C_i$
$\mathfrak{C}_{2h}^6$	Γ_m'	Wie bei C_s^4 je nach Koordinatenwahl	8	4	$4C_i$, $4C_2$
		Rhombisch pyramidale Klasse C_{2v}.			
$\mathfrak{C}_{2v}^1$	Γ_o	Keine	4	1	$1C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{2v}^2$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen[2]) $(o\,k\,l)$ wenn l ungerade	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^3$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen $\left.\begin{matrix}(o\,k\,l)\\(h\,o\,l)\end{matrix}\right\}$ wenn l ungerade; Basis in ung. Ord.	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^4$	Γ_o	$(h\,o\,l)$ wenn h ungerade	4	2	$2C_2$, $2C_s$
$\mathfrak{C}_{2v}^5$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade $(o\,k\,l)$ wenn l ungerade	4	4	$4C_1$
$\mathfrak{C}_{2v}^6$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen $(h\,o\,l)$ wenn $h+l$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn l ungerade	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^7$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen $(h\,o\,l)$ wenn $h+l$ ungerade	4	2	$2C_s$
$\mathfrak{C}_{2v}^8$	Γ_o	$(h\,o\,l)$ wenn h ungerade $(o\,k\,l)$ wenn k ungerade	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^9$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade $(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade	4	4	$4C_1$

[1]) Je nach Wahl der Koordinatenachsen in der Spiegelebene, die im monoklinen System nicht festliegen.

[2]) In den folgenden Raumgruppen wird die Basis $(o\,o\,l)$ als besonders charakteristische Ebene häufig gesondert angegeben.

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symı der in dieser Raur möglichen Pu gruppen (Inse
$\mathfrak{C}_{2v}^{10}$	Γ_o	{Basis in ungeraden Ordnungen $(h\,o\,l)$ wenn $h+l$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^{11}$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $h+k$ ungerade	8	2	$2C_{2v}$, $4C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^{12}$	Γ_o'	{$(h\,k\,l)$ wenn $h+k$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn k oder l ungerade	8	4	$4C_s$
$\mathfrak{C}_{2v}^{13}$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $h+k$ ungerade $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$ } wenn irgendein Index ungerade	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^{14}$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade	8	2	$2C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{2v}^{15}$	Γ_o'	{$(h\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn k oder l ungerade	8	4	$4C_2$, $4C_s$
$\mathfrak{C}_{2v}^{16}$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade $(h\,o\,l)$ wenn h oder l ungerade	8	4	$4C_2$, $4C_s$
$\mathfrak{C}_{2v}^{17}$	Γ_o'	{$(h\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$ } wenn irgendein Index ungerade	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^{18}$	Γ_o''	$(h\,k\,l)$ { wenn $(h+k)$ oder $(h+l)$ oder $(k+l)$ ungerade = Bedingung fz[1])	16	4	$8C_2$, $4C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{2v}^{19}$	Γ_o''	{Bedingung fz; außerdem $(h\,o\,l)$ und $(o\,k\,l)$ wenn irgendein Index ungerade. Basis tritt erst in 4. Ordnung auf	16	8	$8C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^{20}$	Γ_o'''	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade	8	2	$2C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{2v}^{21}$	Γ_o'''	{$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$ } wenn irgendein Index ungerade	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{C}_{2v}^{22}$	Γ_o'''	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	8	4	$4C_s$, $4C_2$

Rhombisch bisphenoidische Klasse V.

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symm. der Punktgruppen
$\mathfrak{V}^1$	Γ_o	Keine	4	1	$1V$
$\mathfrak{V}^2$	Γ_o	Basis in ungeraden Ordnungen	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{V}^3$	Γ_o	$(h\,o\,o)$, $(o\,k\,o)$ } in ungeraden Ordnungen	4	2	$2C_2$
$\mathfrak{V}^4$	Γ_o	$(h\,o\,o)$, $(o\,k\,o)$, $(o\,o\,l)$ } in ungeraden Ordnungen	4	4	$4C_1$
$\mathfrak{V}^5$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k)$ ungerade Basis in ungeraden Ordnungen	8	2	$4C_2$
$\mathfrak{V}^6$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k)$ ungerade	8	4	$2V$, $4C_2$
$\mathfrak{V}^7$	Γ_o''	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k)$ oder $(h+l)$ oder $(k+l)$ ungerade	16	4	$4V_1$
$\mathfrak{V}^8$	Γ_o'''	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade	8	2	$2V$
$\mathfrak{V}^9$	Γ_o'''	Wie $\mathfrak{V}^8$	8	4	$4C_2$

Rhombisch bipyramidale Klasse V_h.

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symm. der Punktgruppen
$\mathfrak{V}_h^1$	Γ_o	Keine	8	1	$1V_h$
$\mathfrak{V}_h^2$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade $(h\,o\,l)$ wenn $(h+l)$ ungerade $(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	8	2	$2V$, $4C_i$
$\mathfrak{V}_h^3$	Γ_o	$(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$ } wenn l ungerade	8	2	$2V$, $2C_{2h}$
$\mathfrak{V}_h^4$	Γ_o	{$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade $(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	8	2	$2V$, $4C_i$
$\mathfrak{V}_h^5$	Γ_o	$(h\,o\,l)$ wenn l ungerade	8	2	$2C_{2h}$, $2C_{2v}$

[1]) Diese Auslöschungsbedingung für das allseitig flächenzentrierte Gitter wird in H mit Bedingung fz abgekürzt.

Raum-gruppe	Trans-lations-gruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punkt-lage	Min-deste Zählig-keit	Zahl und Symmetrie der in dieser Raumgruppe möglichen Punkt-gruppen (Inseln).
$\mathfrak{V}_h^{6}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade $(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	8	4	$4C_i$, $4C_2$
$\mathfrak{V}_h^{7}$	Γ_o	$(h\,o\,l)$ wenn $(h+l)$ ungerade $(h\,k\,o)$ wenn h ungerade	8	2	$2C_{2h}$, $4C_2$
$\mathfrak{V}_h^{8}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,o\,l)$ wenn l ungerade $(h\,k\,o)$ wenn k ungerade	8	4	$4C_i$, $4C_2$
$\mathfrak{V}_h^{9}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade	8	2	$2C_{2h}$
$\mathfrak{V}_h^{10}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn l ungerade $(h\,o\,l)$ wenn l ungerade $(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	8	4	$4C_i$, $4C_2$
$\mathfrak{V}_h^{11}$	Γ_o	$(h\,o\,l)$ wenn h ungerade $(h\,k\,o)$ wenn k ungerade	8	4	$4C_i$, $4C_2$, $4C_s$
$\mathfrak{V}_h^{12}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade $(h\,o\,l)$ wenn $h+l$ ungerade	8	2	$2C_{2h}$
$\mathfrak{V}_h^{13}$	Γ_o	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	8	4	$4C_i$, $2C_{2v}$
$\mathfrak{V}_h^{14}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn l ungerade $(h\,k\,o)$ wenn k ungerade $(h\,o\,l)$ wenn $(h+l)$ ungerade.	8	4	$4C_i$, $4C_2$
$\mathfrak{V}_h^{15}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,o\,l)$ wenn l ungerade $(h\,k\,o)$ wenn h ungerade	8	4	$4C_i$
$\mathfrak{V}_h^{16}$	Γ_o	$(o\,k\,l)$ wenn $k+l$ ungerade $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade	8	4	$4C_i$, $4C_s$
$\mathfrak{V}_h^{17}$	Γ_o'	$(h\,k\,l)$ wenn $h+k$ ungerade = Bedingung A $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4C_{2h}$, $8C_i$, $4C_{2v}$
$\mathfrak{V}_h^{18}$	Γ_o'	Bedingung A, ferner $(h\,o\,l)$, $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4C_{2h}$, $8C_i$, $8C_2$
$\mathfrak{V}_h^{19}$	Γ_o'	Bedingung A	16	2	$2V_h$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{V}_h^{20}$	Γ_o'	Bedingung A, ferner $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{V}_h^{21}$	Γ_o'	Bedingung A $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4V$, $4C_{2h}$, $4C_{2v}$
$\mathfrak{V}_h^{22}$	Γ_o'	Bedingung A $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$, $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4V$, $8C_i$, $8C_2$
$\mathfrak{V}_h^{23}$	Γ_o''	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k)$ oder $(h+l)$ oder $(k+l)$ ungerade = Bedingung fz	32	4	$4V_h$, $8V$, $8C_{2h}$
$\mathfrak{V}_h^{24}$	Γ_o''	Bedingung fz; ferner treten erst auf: $o\,k\,l$, $h\,o\,l$, $h\,k\,o$ in 4. Ordnung wenn $k+l$, $h+l$, $h+k$ ungerade; in 2. Ordnung wenn $k+l$, $h+l$, $h+k$ gerade	32	8	$8V$, $16C_i$
$\mathfrak{V}_h^{25}$	Γ_o'''	$(h\,k\,l)$ wenn $h+k+l$ ungerade: Bedingung rz	16	2	$2V_h$, $8C_i$
$\mathfrak{V}_h^{26}$	Γ_o'''	Bedingung rz, ferner $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4V$, $4C_{2h}$, $8C_i$
$\mathfrak{V}_h^{27}$	Γ_o'''	Bedingung rz $(o\,k\,l)$, $(h\,o\,l)$, $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4C_{2h}$, $4C_{2v}$
$\mathfrak{V}_h^{28}$	Γ_o'''	Bedingung rz $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade	16	8	$8C_i$, $8C_2$

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symmetrie [illegible]
		Tetragonal bisphenoidische Klasse S_4.			
$\mathfrak{S}_4^1$	Γ_t	Keine	4	1	$1 S_4$
$\mathfrak{S}_4^2$	Γ_t'	$(h k l)$ wenn $(h + k + l)$; bezogen auf das raumzentrierte El. Parall. ungerade	8	2	$2 S_4$
		Tetragonal pyramidale Klasse C_4.			
$\mathfrak{C}_4^1$	Γ_t	Keine	4	1	$1 C_4$, $2 C_2$
$\mathfrak{C}_4^2$	Γ_t	Basis tritt erst in vierter Ordnung auf	4	4	$4 C_1$
$\mathfrak{C}_4^3$	Γ_t	$(o o l)$ wenn l ungerade	4	2	$2 C_2$
$\mathfrak{C}_4^4$	Γ_t	Basis tritt erst in vierter Ordnung auf	4	4	$4 C_1$
$\mathfrak{C}_4^5$	Γ_t'	$(h k l)$ wenn $(h + k + l)$ ungerade, wie S_4^2	8	2	$2 C_4$, $4 C_2$
$\mathfrak{C}_4^6$	Γ_t'	Wie C_4^5, nur tritt die Basis $(o o l)$ erst in vierter Ordnung auf	8	4	$4 C_2$
		Tetragonal skalenoedrische Klasse V_d.			
$\mathfrak{V}_d^1$	Γ_t	Keine	8	1	$1 V_d$, $2 V$
$\mathfrak{V}_d^2$	Γ_t	$(h h l)$ wenn l ungerade Basis in ung. Ord.	8	2	$2 S_4$, $2 V$
$\mathfrak{V}_d^3$	Γ_t	$(h o o)$ wenn h ungerade	8	2	$2 S_4$, $2 C_{2v}$
$\mathfrak{V}_d^4$	Γ_t	$(h o o)$ wenn h ungerade $(h h l)$ wenn l ungerade Basis in ung. Ord.	8	2	$2 S_4$
$\mathfrak{V}_d^5$ [1]	$\Gamma_t \Gamma_v'$	$(h k l)$ wenn $(h + k)$ ungerade	16	2	$2 V_d$, $4 C_{2v}$
$\mathfrak{V}_d^6$ [1]	$\Gamma_t \Gamma_v'$	$(h k l)$ wenn $(h + k)$ ungerade $(h h l)$ wenn l ungerade	16	4	$4 S_4$, $4 V$
$\mathfrak{V}_d^7$ [1]	$\Gamma_t \Gamma_v'$	$(h k l)$ wenn $(h + k)$ ungerade $(h h l)$ wenn h ungerade	16	4	$4 S_4$, $4 V$
$\mathfrak{V}_d^8$ [1]	$\Gamma_t \Gamma_v'$	$(h k l)$ wenn $(h + k)$ ungerade $(h h l)$ wenn $(h + l)$ ungerade	16	4	$4 S_4$, $4 V$
$\mathfrak{V}_d^9$	Γ_t'	Bedingung fz. Die Gruppen V_d^9 und V_d^{10} werden auf ein. alls. flächenz. El. Körper bezog.	32	4	$4 V_d$
$\mathfrak{V}_d^{10}$	Γ_t'	Bedingung fz $(h h l)$ wenn einer der Indizes ungerade	32	8	$8 S_4$, $8 V$
$\mathfrak{V}_d^{11}$	Γ_t'	$(h k l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade: Bedingung rz	16	2	$2 V_d$, $4 S_4$, $4 V$
$\mathfrak{V}_d^{12}$	Γ_t'	Bedingung rz Basis tritt erst in vierter Ordnung auf	16	4	$4 S_4$
		Tetragonal bipyramidale Klasse C_{4h}.			
$\mathfrak{C}_{4h}^1$	Γ_t	Keine	8	1	$1 C_{4h}$, $2 C_{2h}$
$\mathfrak{C}_{4h}^2$	Γ_t	$(o o l)$ wenn l ungerade	8	2	$2 S_4$, $2 C_{2h}$
$\mathfrak{C}_{4h}^3$	Γ_t	$(h k o)$ wenn $(h + k)$ ungerade	8	4	$2 S_4$, $4 C_i$, $2 C_4$
$\mathfrak{C}_{4h}^4$	Γ_t	$(h k o)$ wenn $(h + k)$ ungerade $(o o l)$ wenn l ungerade	8	4	$2 S_4$, $4 C_i$, $4 C_2$
$\mathfrak{C}_{4h}^5$	Γ_t'	$(h k l)$ wenn $(h + k + l)$ ungerade = Bedingung rz	16	2	$2 C_{4h}$, $4 S_4$, $4 C_{2h}$, $8 C_i$
$\mathfrak{C}_{4h}^6$	Γ_t'	Bedingung rz. Außerdem $(h k o)$ erst in vierter Ordnung, wenn $(h + k)$ ungerade; in zweiter Ordnung, wenn $(h + k)$ gerade. Basis tritt erst in vierter Ordnung auf.	16	8	$4 S_4$, $8 C_i$
		Ditetragonal pyramidale Klasse C_{4v}.			
$\mathfrak{C}_{4v}^1$	Γ_t	Keine	8	1	$1 C_{4v}$, $2 C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{4v}^2$	Γ_t	$(o k l)$ wenn k ungerade	8	2	$2 C_4$, $2 C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{4v}^3$	Γ_t	$(o k l)$ wenn l ungerade	8	2	$2 C_{2v}$, $4 C_2$
$\mathfrak{C}_{4v}^4$	Γ_t	$(o k l)$ wenn $k + l$ ungerade	8	2	$2 C_{2v}$, $4 C_2$
$\mathfrak{C}_{4v}^5$	Γ_t	$(o k l)$, $(h h l)$ wenn l ungerade	8	2	$2 C_4$, $4 C_2$
$\mathfrak{C}_{4v}^6$	Γ_t	$(o k l)$ wenn $(k + l)$ ungerade $(h h l)$ wenn l ungerade	8	2	$2 C_4$, $4 C_2$
$\mathfrak{C}_{4v}^7$	Γ_t	$(h h l)$ wenn l ungerade	8	2	$2 C_{2v}$

[1] Diese beiden Gruppen werden auf ein basisflächenzentriertes bezogen. (Vgl. Erläuterungen der Tabelle 52.)

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symmetrie der in dieser Raumgruppe möglichen Punktgruppen (Inseln).
$\mathfrak{C}_{4v}^{8}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{C}_{4v}^{9}$	Γ_t'	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade = Bedingung rz	16	2	$2C_{4v}$, $4C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{4v}^{10}$	Γ_t'	Bedingung rz ferner $(h\,h\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	16	4	$4C_4$, $4C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{4v}^{11}$	Γ_t'	Bedingung rz ferner $(h\,h\,l)$ tritt erst in 4. Ordnung auf, wenn (e) ungerade, in 2. wenn (e) gerade = Bedingung B	16	4	$4C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{4v}^{12}$	Γ_t'	Bedingung rz, Bedingung B ferner $(o\,k\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	16	8	$8C_2$
Tetragonal trapezoedrische Klasse D_4.					
$\mathfrak{D}_4^{1}$	Γ_t	Keine	8	1	$1D_4$, $2V$
$\mathfrak{D}_4^{2}$	Γ_t	$(h\,o\,o)$ wenn h ungerade	8	2	$2V$, $2C_4$
$\mathfrak{D}_4^{3}$	Γ_t	Basis $(o\,o\,l)$ tritt erst in 4. Ordnung auf.	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{D}_4^{4}$	Γ_t	$(h\,o\,o)$ wenn h ungerade Basis erst in 4. Ordnung vorhanden	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{D}_4^{5}$	Γ_t	$(o\,o\,l)$ wenn l ungerade	8	2	$2V$
$\mathfrak{D}_4^{6}$	Γ_t	$(h\,o\,o)$, $(o\,o\,l)$ wenn h bzw. l ungerade	8	2	$2V$
$\mathfrak{D}_4^{7}$	Γ_t	Wie $\mathfrak{D}_4^{3}$	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{D}_4^{8}$	Γ_t	Wie $\mathfrak{D}_4^{4}$	8	4	$4C_2$
$\mathfrak{D}_4^{9}$	Γ_t'	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade = Bedingung rz	8	4	$2D_4$, $4V$
$\mathfrak{D}_4^{10}$	Γ_t'	Bedingung rz Basis tritt erst in 4. Ordnung auf	8	4	$4V$, $8C_2$
Ditetragonal bipyramidale Klasse D_{4h}.					
$\mathfrak{D}_{4h}^{1}$	Γ_t	Keine	16	1	$1D_{4h}$, $2V_h$
$\mathfrak{D}_{4h}^{2}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$, $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	2	$2D_4$, $2C_{4h}$, $4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{3}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn k ungerade	16	2	$2D_4$, $2V_d$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{4}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	2	$2D_4$, $4S_4$, $4V$, $8C_i$
$\mathfrak{D}_{4h}^{5}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade	16	2	$2C_{4h}$, $2V_h$
$\mathfrak{D}_{4h}^{6}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	2	$2C_{4h}$, $4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{7}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	16	2	$2V_d$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{8}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(o\,k\,l)$, $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	4	$4S_4$, $4V$, $8C_i$
$\mathfrak{D}_{4h}^{9}$	Γ_t	$(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	2	$2V_d$, $2V_h$
$\mathfrak{D}_{4h}^{10}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$ wenn l ungerade	16	2	$2V_d$, $2V_h$, $4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{11}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	4	$4S_4$, $4V$, $8C_i$
$\mathfrak{D}_{4h}^{12}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade	16	2	$2V_d$, $4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{13}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$ wenn k ungerade $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	4	$4S_4$, $4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{14}$	Γ_t	$(o\,k\,l)$ wenn $(k+l)$ ungerade	16	2	$2V_h$, $4S_4$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{15}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	16	2	$2V_d$, $8C_i$
$\mathfrak{D}_{4h}^{16}$	Γ_t	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade $(o\,k\,l)$ wenn l ungerade	16	4	$4S_4$, $4V$, $4C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{17}$	Γ_t'	Bedingung rz wie in $\mathfrak{D}_4^{9}$	32	2	$2D_{4h}$, $4V_d$, $4V_h$, $8C_{2h}$

m- pe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symmetrie der in dieser Raumgruppe möglichen Punktgruppen
$\mathfrak{D}_{4h}^{18}$	Γ_t'	Bedingung *rz* $(o\,k\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	32	4	$4D_4$, $4V_d$, $4C_{4h}$, $4V_h$, $8C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{19}$	Γ_t'	Bedingung *rz*. Basis tritt erst in 4. Ordn. auf	32	4	$4V_d$, $8C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{4h}^{20}$	Γ_t'	Bedingung *rz*. Basis tritt erst in 4. Ordn. auf ferner $(h\,k\,o)$ und $(o\,k\,l)$, wenn irgendein Index ungerade	32	8	$8S_4$, $8V$, $16C_i$
		Trigonal pyramidale Klasse C_3.			
$\mathfrak{C}_3^1$	Γ_h	Keine	6	2	$2C_3$
$\mathfrak{C}_3^2$	Γ_h	$(o\,o\,l)$[1] tritt erst in 3. Ordnung auf	6	6	$6C_1$
$\mathfrak{C}_3^3$	Γ_h	Wie C_3^2	6	6	$6C_1$
$\mathfrak{C}_3^4$	Γ_{rh}	Wenn auf eine rhomboedrische quadratische Form bezogen wird, keine; sonst alle, welche die Rhomboederbedingung (*Rh*) nicht erfüllen[2]	18 im orthohexag. E. P.	6	$6C_3$
		Ditrigonal pyramidale Klasse C_{3v}.			
$\mathfrak{C}_{3v}^1$	Γ_h	Keine	12	2	$2C_{3v}$
$\mathfrak{C}_{3v}^2$	Γ_h	Keine	12	2	$2C_{3v}$, $4C_3$
$\mathfrak{C}_{3v}^3$	Γ_h	Die Basis tritt erst in 2. Ordnung auf	12	4	$4C_3$
$\mathfrak{C}_{3v}^4$	Γ_h	Wie C_{3v}^3	12	4	$4C_3$
$\mathfrak{C}_{3v}^5$	Γ_{rh}	Aufs Rhomboeder bezogen: keine. Auf die orthohexagonale Indizierung bezogen: alle, welche die *Rh*-Bedingung[2] nicht erfüllen	36 im o.-hex. E. P.	6	$6C_{3v}$
$\mathfrak{C}_{3v}^6$	Γ_{rh}	Wie in C_{3v}^5. Außerdem $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	36 i. o.-h. E. P.	12	$12C_3$
		Rhomboedrische Klasse C_{3i}.			
$\mathfrak{C}_{3i}^1$	Γ_h	Keine	12	2	$2C_{3i}$, $6C_i$
$\mathfrak{C}_{3i}^2$	Γ_{rh}	Rhomboedrisch indiziert: keine Orthohexagonal indiziert: alle die *Rh* nicht erfüllen	36 im o.-hex. E. P.	6	$6C_{3i}$, $18C_i$
		Trigonal trapezoedrische Klasse D_3.			
$\mathfrak{D}_3^1$	Γ_h	Keine	12	2	$2D_3$
$\mathfrak{D}_3^2$	Γ_h	Keine	12	2	$2D_3$, $4C_3$
$\mathfrak{D}_3^3$	Γ_h	Die Basis $(o\,o\,l)$ tritt erst in 3. Ordnung auf	12	6	$6C_2$
$\mathfrak{D}_3^4$	Γ_h	Wie $\mathfrak{D}_3^3$	12	6	$6C_2$
$\mathfrak{D}_3^5$	Γ_h	Wie $\mathfrak{D}_3^3$	12	6	$6C_2$
$\mathfrak{D}_3^6$	Γ_h	Wie $\mathfrak{D}_3^3$	12	6	$6C_2$
$\mathfrak{D}_3^7$	Γ_{rh}	Rhomboedrisch indiziert: keine Orthohexagonal indiziert: alle die *Rh* nicht erfüllen	36 im o.-hex. E. P.	6	$6D_3$
		Ditrigonal skalenoedrische Klasse D_{3d}.			
$\mathfrak{D}_{3d}^1$	Γ_h	Keine	24	2	$2D_{3d}$, $4D_3$, $6C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{3d}^2$	Γ_h	Basis tritt erst in 3. Ordnung auf	24	4	$4C_{3i}$, $4D_3$, $12C_i$
$\mathfrak{D}_{3d}^3$	Γ_h	Keine	24	2	$2D_{3d}$, $6C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{3d}^4$	Γ_h	Wie $\mathfrak{D}_{3d}^2$	24	4	$4C_{3i}$, $4D_3$, $12C_i$
$\mathfrak{D}_{3d}^5$	Γ_{rh}	Aufs Rhomboeder bezogen: keine Sonst: alle Ebenen, die *Rh* nicht erfüllen	72 i. o.-h. E. P.	6	$6D_{3d}$, $18C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{3d}^6$	Γ_{rh}	Aufs Rhomboeder bezogen: $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade und alle, die *Rh* nicht erfüllen	72 i. o.-h. E. P.	12	$12C_{3i}$, $12D_3$, $36C_i$

[1] Gewöhnlich hexagonal indiziert.

[2] Wenn die orthohexagonalen Indizes einer Ebene $(h\,k\,l)$ sind, dann ist die Rhomboederbedingung (*Rh*) erfüllt, wenn: $k + l - h = 3n$ oder $h + l - k = 3n$, wobei n eine ganze Zahl ist. Bei rhomboedrischen Translationsgruppen können (in der orthohexagonalen Indizierung) nur diejenigen Flächen auftreten, deren (orthohexagonale) Indizes diese Bedingung erfüllen.

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symmetrie der in dieser Raumgruppe möglichen Punktgruppen (Inseln).
		Ditrigonal bipyramidale Klasse D_{3h}.			
$\mathfrak{D}_{3h}^1$	Γ_h	Keine	24	2	$2D_{3h}$
$\mathfrak{D}_{3h}^2$	Γ_h	$(h\,h\,l)$ wenn l ungerade Basis in ung. Ord.	24	4	$4C_{3h}$, $4D_3$
$\mathfrak{D}_{3h}^3$	Γ_h	Keine	24	2	$2D_{3h}$, $4C_{3h}$
$\mathfrak{D}_{3h}^4$	Γ_h	$(h\,h\,l)$ wenn l ungerade Basis in ung. Ord.	24	4	$4C_{3h}$, $4D_3$
		Hexagonal pyramidale Klasse C_6.			
$\mathfrak{C}_6^1$	Γ_h	Keine	12	2	$2C_6$, $4C_3$, $6C_2$
$\mathfrak{C}_6^2$	Γ_h	Die Basis $(o\,o\,l)$ tritt erst in 6. Ordnung auf	12	12	$12C_1$
$\mathfrak{C}_6^3$	Γ_h	Wie C_6^2	12	12	$12C_1$
$\mathfrak{C}_6^4$	Γ_h	Wie C_6^5	12	6	$6C_2$
$\mathfrak{C}_6^5$	Γ_h	Die Basis $(o\,o\,l)$ tritt in 3. Ordnung auf	12	6	$6C_2$
$\mathfrak{C}_6^6$	Γ_h	Die Basis $(o\,o\,l)$ tritt in 2. Ordnung auf	12	4	$4C_3$
		Hexagonal bipyramidale Klasse C_{6h}.			
$\mathfrak{C}_{6h}^1$	Γ_h	Keine	24	2	$2C_{6h}$, $4C_{3h}$, $6C_{2h}$
$\mathfrak{C}_{6h}^2$	Γ_h	Die Basis tritt erst in 2. Ordnung auf	24	4	$4C_{3i}$, $4C_{3h}$, $12C_i$
		Dihexagonal pyramidale Klasse C_{6v}.			
$\mathfrak{C}_{6v}^1$	Γ_h	Keine	24	2	$2C_{6v}$, $4C_{3v}$, $6C_{2v}$
$\mathfrak{C}_{6v}^2$	Γ_h	Basis tritt erst in 2. Ordnung auf Orthohexagonal: $(o\,k\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	24	4	$4C_6$, $8C_3$, $12C_2$
$\mathfrak{C}_{6v}^3$	Γ_h	Basis in 2. Ordnung Orthohexagonal: $(o\,k\,l)$ wenn k ungerade	24	4	$4C_{3v}$, $8C_3$
$\mathfrak{C}_{6v}^4$	Γ_h	Basis in 2. Ordnung Orthohexagonal $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade	24	4	$4C_{3v}$
		Hexagonal trapezoedrische Klasse D_6.			
$\mathfrak{D}_6^1$	Γ_h	Keine	24	2	$2D_6$, $4D_3$, $6V$
$\mathfrak{D}_6^2$	Γ_h	Basis tritt erst in 6. Ordnung auf	24	6	$12C_2$
$\mathfrak{D}_6^3$	Γ_h	Wie $\mathfrak{D}_6^2$	24	6	$12C_2$
$\mathfrak{D}_6^4$	Γ_h	Basis tritt in 3. Ordnung auf	24	6	$6V$
$\mathfrak{D}_6^5$	Γ_h	Wie $\mathfrak{D}_6^4$	24	6	$6V$
$\mathfrak{D}_6^6$	Γ_h	Basis tritt in 2. Ordnung auf	24	4	$4D_3$
		Dihexagonal bipyramidale Klasse D_{6h}.			
$\mathfrak{D}_{6h}^1$	Γ_h	Keine	48	2	$2D_{6h}$, $4D_{3h}$, $6V_h$
$\mathfrak{D}_{6h}^2$	Γ_h	Basis tritt in 2. Ordnung auf Orthohexagonal: $(o\,k\,l)$ und $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	48	4	$4D_6$, $4C_{6h}$, $8C_{3h}$, $8D_3$, $12V$, $12C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{6h}^3$	Γ_h	Basis erst in 2. Ordnung vorhanden $(h\,o\,l)$ wenn irgendein Index ungerade $(o\,k\,l)$ wenn k ungerade	48	4	$4D_{3h}$, $4D_{3d}$, $8C_{3h}$, $8D_3$, $12C_{2h}$
$\mathfrak{D}_{6h}^4$	Γ_h	Basis tritt in 2. Ordnung auf $(h\,o\,l)$ wenn h ungerade	48	4	$4D_{3h}$, $4D_{3d}$, $12C_{2h}$
		Pentagondodekaedrische Klasse T.			
$\mathfrak{T}^1$	Γ_c	Keine	12	1	$1T$, $3V$
$\mathfrak{T}^2$	Γ_c'	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k)$ oder $(k+l)$ oder $(h+l)$ ungerade	48	4	$4T$
$\mathfrak{T}^3$	Γ_c''	$(h\,k\,l)$ wenn $(h+k+l)$ ungerade	24	2	$2T$, $6V$
$\mathfrak{T}^4$	Γ_c	$(h\,o\,o)$ wenn h ungerade	12	4	$4C_3$
$\mathfrak{T}^5$	Γ_c''	Wie $\mathfrak{T}^3$	24	8	$8C_3$, $12C_2$

Raumgruppe	Translationsgruppe	Ausgelöscht sind die Reflexionen:	Zähligk. der allg. Punktlage	Mindeste Zähligkeit	Zahl und Symmetrie der in dieser Raumgruppe möglichen Punktgruppen (Inseln).
		Dyakisdodekaedrische Klasse T_h.			
$\mathfrak{T}_h^1$	Γ_c	Keine	24	1	$1\,T_h$, $3\,V_h$
$\mathfrak{T}_h^2$	Γ_c	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	24	2	$2\,T$, $4\,C_{3i}$, $6\,V$
$\mathfrak{T}_h^3$	Γ_c'	Wie $\mathfrak{T}^2$,	96	4	$4\,T_h$, $8\,T$, $24\,C_{2h}$
$\mathfrak{T}_h^4$	Γ_c'	Wie $\mathfrak{T}^2$; ferner tritt $(h\,k\,o)$ erst in 4. Ordnung auf, wenn $(h+k)$ ungerade	96	8	$8\,T$, $16\,C_{3i}$
		Vie $\mathfrak{T}^3$	48	2	$2\,T_h$, $6\,V_h$, $8\,C_{3i}$
		$(h\,k\,o)$ wenn h ungerade	24	4	$4\,C_{3i}$
		Wie $\mathfrak{T}^3$ ferner $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade	48	8	$8\,C_{3i}$, $24\,C_2$
		Hexakistetraedrische Klasse T_d.			
$\mathfrak{T}_d^1$	Γ_c	Keine	24	1	$1\,T_d$, $3\,V_d$
$\mathfrak{T}_d^2$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$	96	4	$4\,T_d$
$\mathfrak{T}_d^3$	Γ_c''	Wie in $\mathfrak{T}^3$	48	2	$2\,T_d$, $6\,V_d$, $12\,S_4$
$\mathfrak{T}_d^4$	Γ_c	$(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	24	2	$2\,T$, $6\,S_4$, $6\,V$
$\mathfrak{T}_d^5$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$ ferner $(h\,h\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	96	8	$8\,T$, $24\,S_4$
$\mathfrak{T}_d^6$	Γ_c''	Wie in $\mathfrak{T}^3$ ferner $(h\,h\,l)$ tritt erst in 4. Ordnung auf, wenn l ungerade	48	12	$12\,S_4$, $16\,C_3$
		Pentagonikositetraedrische Klasse O.			
$\mathfrak{O}^1$	Γ_c	Keine	24	1	$1\,O$, $3\,D_4$
$\mathfrak{O}^2$	Γ_c	$(l\,o\,o)$ wenn l ungerade	24	2	$2\,T$, $4\,D_3$, $6\,V$
$\mathfrak{O}^3$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$	96	4	$4\,O$, $8\,T$, $24\,V$
$\mathfrak{O}^4$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$ ferner $(l\,o\,o)$ tritt erst in 4. Ordnung auf	96	8	$8\,T$, $16\,D_3$
$\mathfrak{O}^5$	Γ_c''	Wie in $\mathfrak{T}^3$	48	2	$2\,O$, $6\,D_4$, $8\,D_3$, $12\,V$
$\mathfrak{O}^6$	Γ_c	$(l\,o\,o)$ tritt erst in 4. Ordnung auf	24	4	$4\,D_3$
$\mathfrak{O}^7$	Γ_c	Wie $\mathfrak{O}^6$	24	4	$4\,D_3$
$\mathfrak{O}^8$	Γ_c''	Wie in $\mathfrak{T}^3$ ferner $(l\,o\,o)$ tritt erst in 4. Ordnung auf	48	8	$8\,D_3$, $12\,V$
		Hexakisoktaedrische Klasse O_h.			
$\mathfrak{O}_h^1$	Γ_c	Keine	48	1	$1\,O_h$, $3\,D_{4h}$
$\mathfrak{O}_h^2$	Γ_c	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade; $(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	48	2	$2\,O$, $6\,D_4$, $8\,C_{3i}$, $12\,S_4$
$\mathfrak{O}_h^3$	Γ_c	$(h\,h\,l)$ wenn l ungerade	48	2	$2\,T_h$, $6\,V_d$, $6\,V_h$, $8\,D_3$
$\mathfrak{O}_h^4$	Γ_c	$(h\,k\,o)$ wenn $(h+k)$ ungerade	48	2	$2\,T_d$, $4\,D_{3d}$, $6\,V_d$, $12\,V$
$\mathfrak{O}_h^5$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$	192	4	$4\,O_h$, $8\,T_d$, $24\,V_h$
$\mathfrak{O}_h^6$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$ ferner $(h\,h\,l)$ wenn irgendein Index ungerade	192	8	$8\,O$, $8\,T_h$, $24\,V_{d}$, $24\,C_{4h}$
$\mathfrak{O}_h^7$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$ ferner $(h\,k\,o)$ tritt erst in 4. Ordnung auf, wenn $(h+k)$ ungerade	192	8	$8\,T_d$, $16\,D_{3d}$
$\mathfrak{O}_h^8$	Γ_c'	Wie in $\mathfrak{T}^2$; $(h\,h\,l)$ wenn irgendein Index ungerade; $(h\,h\,o)$ tritt erst in 4. Ordnung auf, wenn $(h+k)$ ungerade	192	16	$16\,T$, $32\,C_{3i}$, $32\,D_3$, $48\,S_4$
$\mathfrak{O}_h^9$	Γ_c''	Wie in $\mathfrak{T}^3$	96	2	$2\,O_h$, $6\,D_{4h}$, $8\,D_{3d}$, $12\,V_d$
$\mathfrak{O}_h^{10}$	Γ_c''	Wie in $\mathfrak{T}^3$; $(h\,k\,o)$ wenn irgendein Index ungerade; $(h\,h\,l)$ tritt erst in 4. Ordnung auf, wenn l ungerade	96	13	$16\,C_{3i}$, $16\,D_3$, $24\,S_4$, $24\,V$

Die 3 Kristallklassen C_1, C_i und C_{3h} sind nicht in die Tabelle aufgenommen, da sie nur je eine Raumgruppe besitzen, die keine Auslöschungen verlangt.

Der Gebrauch der Tabelle möge an einem Beispiel erläutert werden: Harnstoff kristallisiert in der Klasse V_d und hat die Translationsgruppe Γ_t; seine Raumgruppe soll aufgesucht werden. Als Ergebnis der experimentellen Messungen stehen folgende Angaben zur Verfügung:

1. Die Basis (0 0 1) tritt in erster Ordnung und dritter Ordnung auf.

Durch diesen Befund sind die Raumgruppen: V_d^2, V_d^4, V_d^6 und V_d^8 streng ausgeschlossen, da in ihnen $(h\,k\,l)$ nur für $l =$ gerade auftreten darf, in ungeraden Ordnungen aber aus Symmetriegründen fehlen muß.

2. Die Reflexionen (1 2 0), (2 3 0), (2 1 0), (1 1 0), (4 3 0), (5 2 0) sind beobachtet worden.

Hierdurch sind die Gruppen V_d^5 und V_d^7 streng auszuschließen, da in V_d^5 und V_d^7 die Ebenen $(h\,k\,o)$ nur auftreten dürfen, wenn $(h + k)$ gerade ist, dagegen fehlen müssen, wenn es ungerade ist.

Somit bleiben nur V_d^1 und V_d^3 übrig. V_d^3 verlangt nur eine Auslöschung, nämlich:

$(h\,o\,o)$ muß fehlen, wenn h ungerade ist.

Dies ist in den Diagrammen auch in der Tat der Fall; V_d^1 verlangt überhaupt keine Auslöschungen, läßt sich also nicht mit Hilfe des bisher angewendeten Kriteriums ausschließen. Nur wenn sicher schwere Atome sich in allgemeiner Lage befinden, wäre in V_d^1 die Auslöschung von (1 0 0), (3 0 0) usw. nicht verständlich und man würde V_d^3 als einzige mit den experimentellen Befunden verträgliche Raumgruppe erklären. Da beim Harnstoff aber nur die H-Atome in allgemeiner Lage sind, kann man hier V_d^1 nur dadurch ausschließen, daß man zeigt, daß sich in V_h^1 keine Atomverteilung angeben läßt, deren Strukturfaktor die gefundenen Intensitätsverhältnisse der Diagramme richtig wiedergibt, wozu man eine mehr oder weniger quantitative Diskussion der Intensitäten heranziehen muß.

Man sieht also, daß die Auswahl der Raumgruppe am einfachsten ist, wenn Atome in allgemeinen Lagen vorkommen; wenn dies nicht zutrifft ist unter Umständen eine eingehendere Diskussion der Intensitätsverhältnisse erforderlich. Für den Fall spezieller Atomlagen kommen in jeder einzelnen Raumgruppe noch andere Auslöschungen hinzu, auf deren tabellarische Wiedergabe hier aber aus Mangel an Raum verzichtet werden mußte [92].

F. Die Aufnahmevorrichtungen und Hilfsapparate für Kristallstrukturbestimmungen.

1. Lauekameras.

Bei der Herstellung von Laueaufnahmen ist wesentlich, daß ein dünnes, fast paralleles Bündel von Röntgenstrahlen den genau justierten Kristall trifft und hinterher auf die Platte gelangt. Das Ausblenden des Bündels erfolgt am besten durch eine Lochblende, wie sie in Fig. 303 gezeichnet ist; bei ihrer Konstruktion hat man zu bedenken, daß der Primärstrahl den Rand der Bleifütterung an der dem Kristall zugewendeten Seite trifft und von ihm gestreut wird. Das Ergebnis dieser Streuung ist ein Debye-Scherrerdiagramm von Blei auf der photographischen Platte. Da das verwendete Blei häufig recht grobkristallin ist, zeigen diese von der Blende herrührenden Kreise meist keine ganz homogene Schwärzung, sondern sind in kleine, strichförmige Interferenzflecke aufgelöst. Diese störende Wirkung des Blendenrandes verhindert man am besten dadurch, daß man die Bohrung der Bleifütterung an der dem Kristall zugewendeten Seite konisch erweitert, wie dies in Fig. 303 schematisch gezeichnet ist. Vom Primärstrahl

direkt getroffen wird dann nur der ringförmige Beginn der konischen Erweiterung; die von ihm ausgehenden Interferenzkegel haben einen größeren Öffnungswinkel als die Aufbohrung und werden daher von dieser abgefangen; auf den Kristall gelangt der ungeschwächte Primärstrahl, während die Platte höchstens durch die in der Aufbohrung ausgelöste diffuse Tertiärstrahlung geschwärzt werden kann. Meist ist diese aber so schwach, daß sie nicht stört. Man kann auch statt der konischen Aufbohrung eine Schutzkappe auf der inneren Blendenöffnung anbringen, welche die Sekundärstrahlung abschirmt ohne selbst vom Primärstrahl getroffen zu werden.

Größte Sorgfalt ist bei Laueaufnahmen der Justierung des Kristalles zuzuwenden, da schon sehr geringe Abweichungen aus der rationalen Lage die Symmetrie des Bildes zerstören, hierdurch die Indizierung erschweren und besonders die Beurteilung der Intensitätsverhältnisse unmöglich machen. Wenn die vorliegenden Schliffe — man verwendet für Laueaufnahmen am besten dünne Blättchen — genau senkrecht zu der rationalen Richtung hergestellt worden sind, dann handelt es sich darum, die Blättchenebene senkrecht zum Primärstrahl zu bringen. Dies geschieht am leichtesten mit einem GAUSSschen Okular in der Art, daß man durch die Blende hindurch das Präparat anvisiert und so lange justiert, bis der an ihm reflektierte Strahl wieder durch die Blende ins Fernrohr gelangt. Häufig reflektieren die vorhandenen Schliffe aber nicht so gut, daß man dieses Verfahren verwenden kann, das wohl die genaueste Justierung senkrecht zum Primärstrahl gestattet.



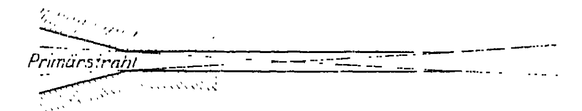


Fig. 303.
Konische Erweiterung der Bleiblende zur Vermeidung von Streustrahlung.

Recht einfach ist es auch, das zu durchleuchtende Plättchen auf einem Goniometerkopf im Reflexionsgoniometer zu justieren und dann den Kristallträger vom Goniometer auf die Lauekammer zu übertragen, wobei man eine Führungsvorrichtung verwendet, die eine zwangsläufige Übertragung garantiert. Man hat hierbei die Möglichkeit, nach einer kurzen Probeaufnahme, mit der man die Richtigkeit der Einstellung überprüft, durch Nachjustieren am Goniometerkopf die gewünschte rationale Kristallage exakt zu erreichen, ohne den Kristall berühren zu müssen. Für alle derartigen Justierungen ist es vorteilhaft, einen oder mehrere präzise gearbeitete Goniometerköpfe[1]) zu haben, die auf alle in Frage kommenden Apparate — Reflexionsgoniometer, Lauekammer, Debyekammer, Spektrographen — passen, so daß man den einmal justierten Kristall direkt von einer Aufnahmevorrichtung auf die andere übertragen kann. Man wird dann stets gut orientierte Kristalle verwenden, was die Auswertung aller Aufnahmen sehr erleichtert.

Der in Fig. 304 und 305 abgebildete Universalspektrograph läßt sich in einfacher Weise als Lauekammer verwenden; man ersetzt das Spaltsystem *SS* durch eine ins Kollimatorrohr gut hineingepaßte Lochblende, montiert den Kristall auf dem Goniometerkopf *GK* und bringt in die Kassette *P* eine Platte. Man kann dann durch Hineinschieben der Blende ins Kollimatorrohr ganz nahe an das

[1]) Diese Goniometerköpfe sollen seitlich nicht zu stark ausladen, da hierdurch verhindert wird, daß man mit der Platte bzw. mit der Blende nahe an den Kristall herankommen kann. Sehr schöne und präzise Modelle baut die Firma Stoë in Heidelberg. Eine sehr brauchbare Lauekammer mit Schwenkblende wird von C. H. F. Müller in Hamburg, nach den Angaben von Dr. LEHMANN hergestellt.

Fenster der Röntgenröhre herangehen und hierdurch die Primärenergie gut ausnützen; für die Justierung des Kristalles hat man die Präzisionsverstellungsschrauben des Kristallträgers evtl. auch noch den Teilkreis *TT* zur Verfügung. Die Entfernung Kristall — Platte mißt man mit Nonius auf der geteilten Schiene.

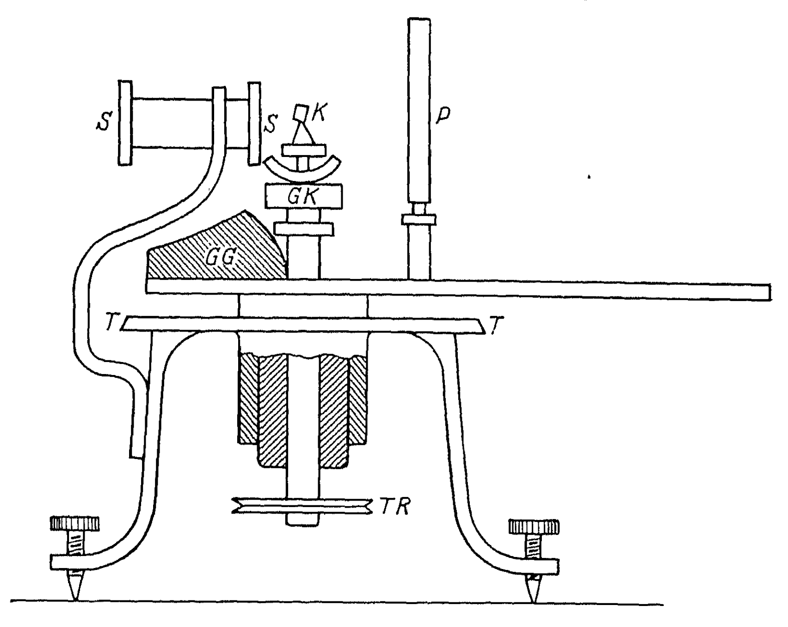


Fig. 304.
Schematische Darstellung eines Universalspektrographen. *SS* = Spaltsystem, *K* = Kristall, *GK* = Goniometerkopf, *GG* = Gegengewicht, *P* = Platten- oder Filmhalter, *T* = Präzisionsteilkreis, *TR* = Triebrad.

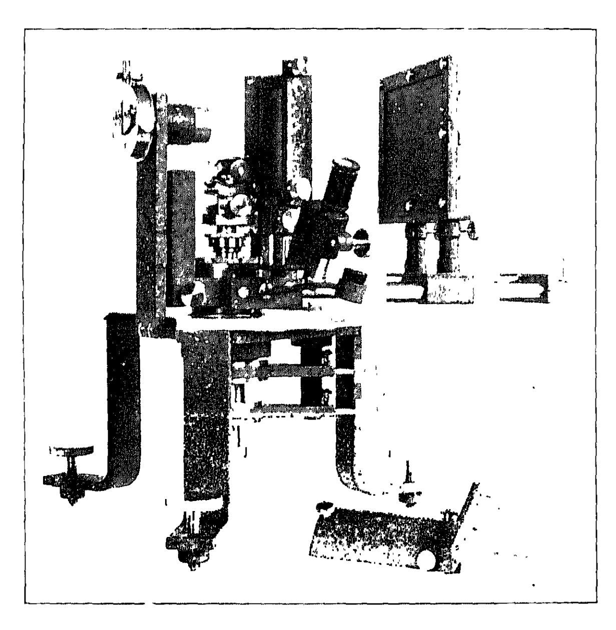


Fig. 305.
Photographie des Universalspektrographen.

Bei gut reflektierenden Kristallen ist es auch nicht schwer, die Einstellung des Präparates am Leuchtschirm vorzunehmen und erst nachher zu exponieren. Wenn man auch die ganz nahe am Durchstoßpunkt gelegenen Interferenzen vermessen will, ist es zweckmäßig, den Primärfleck, der viel Streustrahlung in der Platte erzeugt, durch ein kleines Näpfchen aus Blei abzublenden, wie dies z. B. bei der Aufnahme der Fig. 261 auf Seite 321 geschehen ist.

Besondere Sorgfalt muß man bei Laueaufnahmen dem Abschirmen der diffusen Streustrahlung zuwenden. Arbeitet man mit Metallrohren, so genügt meist die mit 1 mm Blei belegte Rohrwandung um den größten Teil der diffusen Strahlung abzuschirmen, wenn man — wie wohl meist bei Metallrohren — weniger als 70000 Volt effektiv verwendet. Dann braucht man an der Kammer nur eine Vorrichtung, die das aus dem Fenster herauskommende Licht entsprechend abschirmt, wozu ein 4—5 mm dicker Bleischirm meist genügen wird. Es ist ja auch nicht besonders vorteilhaft, allzu harte Bremsstrahlung bei Laueaufnahmen zu verwenden, weil dann in sehr viele Interferenzpunkte mehrere Wellenlängen reflektiert werden und die entsprechenden Ebenen daher bei der Raumgruppenbestimmung nicht verwendet werden können. Wenn die harte Grenze des Spektrums bei etwa 0,250 Å liegt, wird man in den allermeisten Fällen schon sehr punktreiche Diagramme erhalten. Bei der Wahl des Primärlichtes ist es auch zweckmäßig, darauf Rücksicht zu nehmen, daß die photographische Platte besonders empfindlich gegen Frequenzen ist, die ein wenig härter sind als die Silberabsorptionskante ($\lambda = 0{,}485$ Å); man wird daher das Maximum des Bremsstrahlspektrums ein wenig härter wählen.

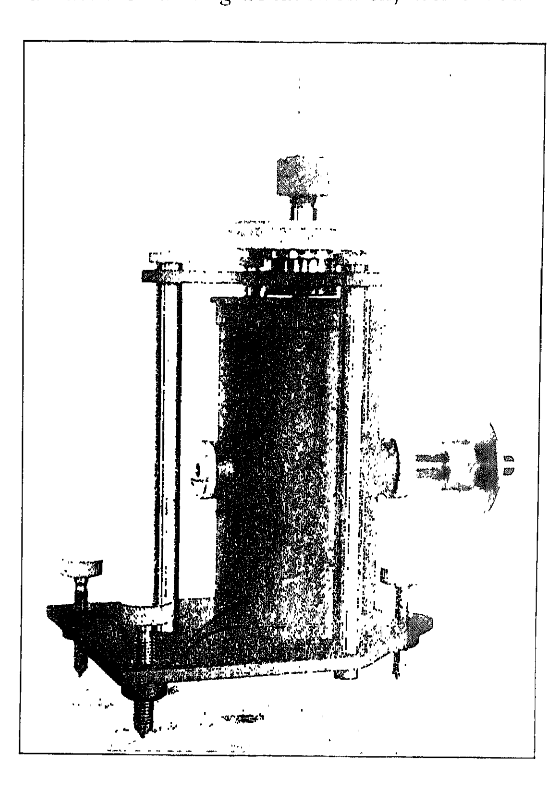


Fig. 306.
DEBYE-SCHERRER-Kammer für Pulveraufnahmen und für Drehdiagramme kleiner Kriställchen.

Wenn man als Lichtquelle technische Glasrohre verwendet, ist es unbedingt nötig, entweder das Rohr oder die Aufnahmevorrichtung ganz in einen Kasten aus 3—4 mm dickem Blei zu stellen; am besten ist es aber, beide Apparate in dieser Weise zu schützen, wenn man klare Bilder ohne diffuse Strahlung erhalten will. Es möge hier noch darauf hingewiesen werden, daß man Lauediagramme mit scharfbegrenzten, homogen geschwärzten Punkten nur erhält, wenn der durchstrahlte Kristall ganz undeformiert ist; bei weichem Material — NaCl, KCl usw. — werden schon häufig durch das Anschleifen selbst Gleitungen im Gitter hervorgerufen, die eine plastische Deformation des Kristalls zur Folge haben und bewirken, daß die Laueflecken mehr oder weniger verzerrt erscheinen („Asterismus"; vergleiche auch Fig. 287).

2. Aufnahmsvorrichtungen für Pulveraufnahmen.

Für die meisten Versuche wird hier eine Debye-Scherrer-Kamera von der in Fig. 306 gezeigten Form genügen; man wählt als Durchmesser meist 57,2 oder 114,4 mm, weil dann der Umfang 180 bzw. 360 mm beträgt und 1 mm am Film direkt 2 bzw. 1 Bogengrad ausmacht. Die Blende wird in ähnlicher Weise ausgebildet wie in Fig. 303 dargestellt wurde; man kann hier auch vorteilhafter eine Schlitzblende verwenden, wenn man nur auf die Lage der Debye-Scherrer-Kreise am Äquator Wert legt und nicht die Intensität entlang des Interferenzkreises studieren will, wie man dies bei der Bestimmung der Kristallitanordnung in geregelten Gefügen tun muß. Man spart bei der Verwendung einer Schlitzblende an Belichtungszeit, weil dann der Öffnungswinkel des Primärstrahles in der einen Richtung wesentlich größer wird und mit ihm auch die Zahl der in eine bestimmte Interferenzrichtung $\mathfrak{s}$ reflektierenden Kriställchen anwächst. Auch bei der Schlitzblende hat man für eine entsprechende Abschirmung der Primärstrahlung zu sorgen.

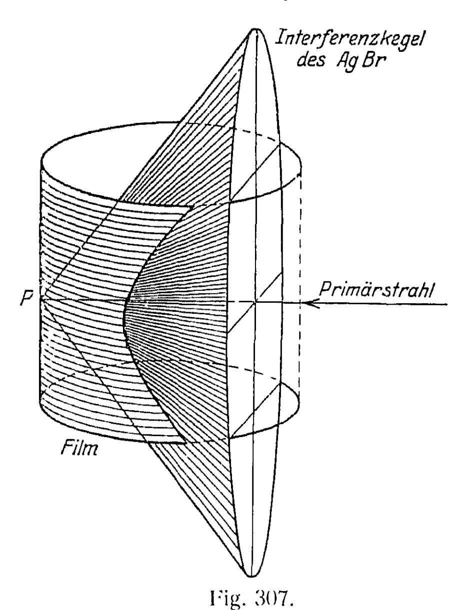


Fig. 307.
Die Figur zeigt schematisch, wie bei Nichtwegblenden des Durchstoßpunktes P am Film Interferenzfiguren entstehen, die von der photographischen Schicht ausgehen.

Wenn man das Bild auf einem zylindrischen Film auffängt, ist es zweckmäßig, den Durchstoßpunkt des Primärstrahles entweder mit Blei abzudecken oder aus dem Film auszuschneiden. Die vom Primärstrahl getroffenen AgBr-Kristalliten der photographischen Schicht geben nämlich Anlaß zu Interferenzkegeln, die den einfallenden Strahl als Achse haben und deren Spitze im Punkte P der Fig. 307 liegt. Diejenigen von ihnen, die einen Öffnungswinkel ω haben, der größer als 90° ist, schneiden den zylindrischen Film in Kurven vierter Ordnung, welche die in der Figur gezeichnete Form haben. Man kann diese Interferenzstreifen auf dem Film der Fig. 308 sehen, wo der Durchstoßpunkt des Primärstrahles nicht herausgeschnitten ist.

Wenn man den Durchstoßpunkt entfernt, dann trachte man, nur den gerade nötigen Kreis auszustanzen, da die unmittelbare Umgebung des Primär-

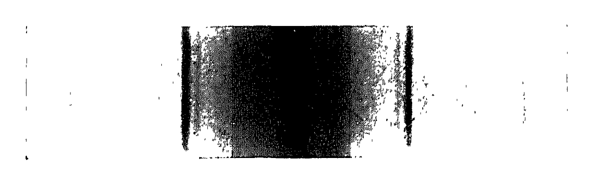


Fig. 308.
Die Figur zeigt ein [illegible] von Graphit (nach J. Böhm). Neben den (geraden) Interferenzstreifen d[illegible]ht man auch die (hyperbolisch aussehenden) Interferenzen von AgBr.

fleckes die wichtigsten Interferenzen — nämlich die mit den niedrigsten Indizes — enthält. Aus demselben Grunde ist es gut, die Metallteile, die zur Ver-

steifung des den Film tragenden Papierzylinders dienen, in der Gegend des Primärstrahles möglichst schmal zu halten, damit von den wenig abgelenkten Interferenzen keine verloren geht. Bei den meisten pulverförmigen Substanzen ist es nötig, das Präparat während der Aufnahme zu drehen, weil die Kristalliten nicht klein genug sind, um eine genügende Mannigfaltigkeit von Gitterlagen zu bieten. Hierbei ist es notwendig, daß die pulverförmige Substanz in der Achse des Filmzylinders liege. Um sie genau in diese Achse justieren zu können, bringt man einen kleinen Kreuzschlitten an der Drehachse an, der gestattet, das Präparat in zwei Richtungen senkrecht zu seiner Längsausdehnung zu verschieben.

3. Aufnahmsvorrichtungen für Drehkristallaufnahmen.

Als solche lassen sich zunächst die einfachen Debye-Scherrer-Kammern verwenden, wenn man eine Möglichkeit hat, den kleinen Kristall, den man bei Schichtlinienaufnahmen stets verwendet, zuerst mit einer kristallographischen Achse parallel der Drehachse zu bringen und dann so einzustellen, daß er nicht während der Drehung seinen Ort in der Kamera verändert. Bei gut ausgebildeten Kriställchen läßt sich dies für die einfachsten kristallographischen Richtungen unter dem Binokularmikroskop manuell erreichen, während man in komplizierten Fällen mit Hilfe des früher erwähnten Goniometerkopfes zuerst am Reflexionsgoniometer die gewünschte kristallographische Richtung parallel der Drehachse einstellt und dann den ganzen Kristallträger auf die Achse der Drehkammer bringt. Die kleinsten erhältlichen Goniometerköpfe sind so schmal, daß man sie auch in Kammern von nur 57,2 mm Durchmesser gut verwenden kann. Der oberste Teil des Kopfes läßt sich auch leicht so ausgestalten, daß durch die Metallteile keine weggehenden Interferenzstrahlen abgeblendet werden. Läßt sich der Kristall infolge ungenügend ausgebildeter Wachstumsebenen am Reflexionsgoniometer nicht justieren, so bringt man ihn auf den Universalspektrographen und sucht unter Benutzung des Leuchtschirmes eine rationale Gitterrichtung auf, was bei tetragonalen, hexagonalen und kubischen Kristallen meist unschwer gelingt. Dann justiert man diese Richtung parallel der Drehachse und bringt den Kristall samt Kristallträger in die Drehkammer.

Kristalle mit guten Wachstumsflächen und -kanten lassen sich auf diese Weise auch in kompliziertere Richtungen — etwa [1 1 1], [1 1 2] usw. — mit ausreichender Genauigkeit einstellen, so daß man auch auf diesen Richtungen direkt die Identitätsperioden vermessen kann. Einen Mittelweg zwischen manueller Justierung unter dem Binokularmikroskop und exakter Einstellung am Kristallträger des Reflexionsgoniometers bietet ein von P. Hermann konstruierter Kristalljustierungsapparat, mit dem man ebenfalls Kriställchen mit gut ausgebildeten Kantenrichtungen so genau einstellen kann, daß man ausgezeichnete Schichtlinienaufnahmen erhält [93].

Wenn man es bei Raumgruppenbestimmungen auf besondere Ebenen abgesehen hat und Kristalle von Plattenform zur Verfügung stehen, verwendet man vorteilhaft den von F. Rinne und E. Schiebold konstruierten Drehspektrographen zur Aufnahme von Spektraldiagrammen, in denen auch die Nebenspektren gut vermessen werden können; er ist schematisch in Fig. 309 dargestellt, während die Fig. 310 erkennen läßt, wie bei dieser Anordnung das Interferenzbild zustande kommt [94].

Auch den auf S. 192 besprochenen Seemannschen Spektrographen sowie die von de Broglie (vgl. S. 161) angegebene Konstruktion kann man mit Vorteil zu Spektralaufnahmen verwenden, bei denen man darauf ausgeht, ganz bestimmte Ebenen auf ihr Verhalten zu prüfen.

Recht gut hat sich für diese Zwecke auch der bereits in Fig. 305 abgebildete Universalspektrograph bewährt; er läßt folgende Verwendungsmöglichkeiten zu:

a) Als Lauekammer, wenn das Spaltsystem durch eine Lochblende ersetzt, der Kristall festgestellt und die Kassette mit einer Platte beschickt wird.

b) Für Pulveraufnahmen wird das in zwei Dimensionen regulierbare Spaltsystem[1]) auf die gewünschten Dimensionen gebracht, das Präparat auf dem Kristallträger befestigt; die Achse frei gemacht und durch ein an der Unterseite aufgekeiltes Triebrad dauernd herumgedreht. Der Film kommt in einen Blechzylinder, der über die Achse geschoben werden kann und durch geeignete Halter befestigt wird.

c) Dieselbe Anordnung kann bei der Aufnahme von Schichtliniendiagrammen verwendet werden, wobei man es in der Hand hat, dem einfallenden Strahlenbündel eine beliebige Form zu geben; die Kristalljustierung erfolgt auf demselben Goniometerkopf durch einfache Übertragung auf ein Reflexionsgoniometer.

d) Wünscht man bestimmte Ebenen speziell zu beobachten oder Schwenkaufnahmen zu machen, so entfernt man den Filmzylinder, bringt einen Leuchtschirm vor die Kassette und stellt diese in die gewünschte Entfernung (von 20 bis 180 mm verstellbar). Dann richtet man einen breiten Strahl gegen den Kristall der nicht plattenförmig zu sein braucht, sondern jede beliebige Form haben kann, wenn er nur die Größe eines Kubikmillimeters hat und dreht mit Hilfe der Feinverstellvorrichtung den Kristall langsam um seine Achse. Wenn man am Leuchtschirm die gesuchte Reflexion aufleuchten sieht, stellt man den Kristall fest und

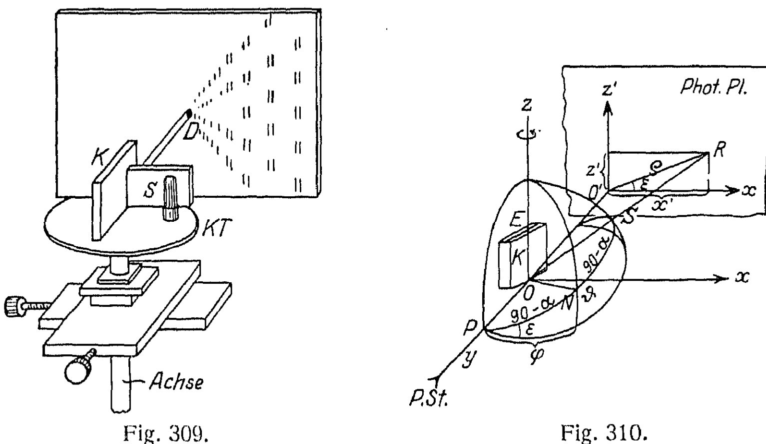


Fig. 309. Fig. 310.

Fig. 309. Drehspektrograph nach F. Rinne und E. Schiebold. K = Kristallplatte, S = Schneide, KT = Kristalltisch, D = Durchstoßpunkt des Primärstrahles.

Fig. 310. Zustandekommen des Interferenzbildes beim Schieboldschen Aufnahmsverfahren. K = Kristall, $P.St$ = Primärstrahl, OO' = Unabgelenkter Strahl, OR Reflektierter Strahl. Die Lage von R ist durch ϱ und ε in der Ebene der photographischen Platte gegeben. Durch

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\varrho}{OO'} \quad (\alpha = \text{Glanzwinkel}) \quad \text{und} \quad \sin\vartheta = \sin\varepsilon\cos\alpha \; (\vartheta = \text{Höhe der Reflexion } [\mu])$$

lassen sich aus diesen direkt vermeßbaren Größen die früher mit ϑ und μ bezeichneten Winkel gewinnen (hier α und ϑ).

liest am Teilkreis die Kristallstellung ab. In dem abgebildeten Instrument ist der Teilkreis in $^1/_6$-Grade eingeteilt, so daß man mit Hilfe eines Mikroskopes noch auf 1—2 Minuten genau ablesen kann. Das reicht in den allermeisten Fällen aus. Nun macht man den Spalt so schmal und so niedrig, daß nur der Kristall selbst und keine Metallteile des Trägers vom Primärstrahl getroffen werden, legt eine

[1]) Diese ausgezeichneten, in zwei Dimensionen bis auf $^1/_{50}$ mm regulierbaren Spalte liefert die Firma Dr. C. Leiss, Berlin-Steglitz.

Platte in die Kassette und schwenkt mit Hilfe eines gesteuerten Motors den Kristall um den gewünschten Winkelbereich. Wenn man nur eine Ebene zur Reflexion bringen will, genügen hierzu ein bis zwei Grade. Will man auf diese Weise eine voraussichtlich schwach reflektierende Ebene auffinden, so stellt man eine intensiv reflektierende ein, die in benachbarter Kristallage zur Reflexion kommt, und berechnet sich, um welchen Winkel man zu schwenken hat, um die verlangte Ebene möglichst günstig zur Reflexion zu bringen.

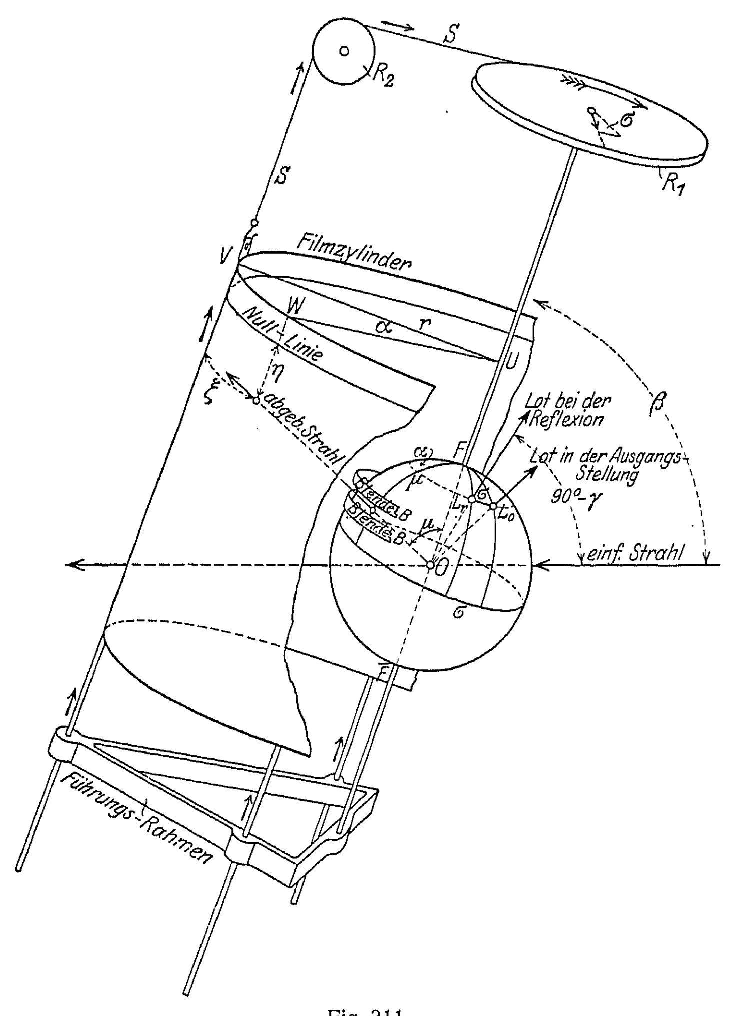


Fig. 311.
Röntgengoniometer nach K. WEISSENBERG.
Mit der Drehung des Kristalles O um die Achse FF ist hier durch die Räder R_1 und R_2 sowie durch die Schnur S eine Translationsbewegung des Films gekoppelt. Hierdurch ist es möglich, die Kristallstellung für jede Reflexion aus der η-Koordinate des Reflexionspunktes zurückzurechnen. Wegen Formeln für die Auswertung vgl. Note [96].

e) Man kann auch Kristallachse und Plattenhalterachse miteinander starr verbinden und beide gleichzeitig vor dem Primärstrahl drehen (SEEMANNsches Verfahren). Die Aufnahmen 6a und 6b der Tafel sind mit diesem Apparat hergestellt worden. Ein besonderer Vorteil der genauen Winkelmessung ist es, daß man den Kristall nur in der unmittelbaren Nähe der optimalen Stellung

bewegt, so daß die Belichtungszeiten voll ausgenutzt werden und verhältnismäßig kurz sind. Andererseits lassen sich auf diese Weise auch noch sehr schwache Refexionen von Ebenen auffinden, die für die Raumgruppenbestimmung besonders charakteristisch sind.

Neben den hier aufgezählten Apparaten können natürlich auch die als Spektrometer auf den S. 183ff. beschriebenen Anordnungen für die Beobachtung von Netzebenenreflexen herangezogen werden, so insbesondere der als Fig. 157 dargestellte Ionisationsspektrograph, der dem BRAGGschen Ionisationsspektrometer nachgebildet ist. Besondere Vorteile bietet unter Umständen das Theodolitröntgengoniometer, Fig. 158, da es mit ihm z. B. möglich ist, alle 8 Oktaederebenen eines Diamanten zur Reflexion zu bringen, ohne die Kristalljustierung zu verändern, was unter Umständen für die Beurteilung der Gleichwertigkeit dieser Ebenen von Wichtigkeit sein kann [95].

Ein sehr vielseitiger Aufnahmsapparat ist auch das WEISSENBERGsche Röntgengoniometer, dessen Prinzip aus Fig. 311 hervorgeht; die Drehachse FF ist hier um den Winkel β gegen den einfallenden Strahl geneigt, der Filmzylinder ist in Richtung der Achse beweglich; seine Bewegung ist mit der Kristalldrehung gekoppelt. Man kann mit diesem Instrument eine ganze Reihe von Aufgaben lösen [96].

Dieser Hinweis auf die wichtigsten Typen von Aufnahmsapparaten möge hier genügen, um zu zeigen, daß es durch geeignete Vorrichtungen stets ohne Schwierigkeiten gelingt, einen gegebenen Einkristall nach allen Richtungen erschöpfend durchzumessen und ein experimentelles Material zu sammeln, das in allen Fällen eine tragfähige Basis für die Anwendung der Strukturtheorie abgibt. Man wird nicht versäumen, bei jeder Strukturbestimmung die große Zahl der zur Verfügung stehenden Methoden und Apparate so lange zu kombinieren, bis die wichtigsten Eigenschaften des untersuchten Gitters außer Zweifel gestellt sind.

Bezüglich zahlreicher Konstruktionen, die in speziellen Fällen besondere Vorteile bieten, sei auf die in Note [97] zusammengestellten Literaturstellen hingewiesen.

4. Die Intensität der Röntgeninterferenzen.

Bei der Berechnung der Intensitäten ist es zweckmäßig, auf die Gleichung (65) auf S. 310 zurückzugreifen. Sie gibt die Intensität des gestreuten Lichtes als Funktion derjenigen Größen an, die für den ganzen Vorgang charakteristisch sind:

$$J = F(\mathfrak{s}_0, \mathfrak{s}, k, \mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3, \psi) = |\psi|^2 \cdot f. \tag{1}$$

$\mathfrak{s}_0$ = einfallender Strahl, $\quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$,
$\mathfrak{s}$ = Beobachtungsrichtung,
$\mathfrak{a}_1\, \mathfrak{a}_2\, \mathfrak{a}_3$ = Kristallgittervektoren.

Durch die Funktion ψ ist das Streuungsvermögen derjenigen Gebilde charakterisiert, aus denen das Gitter aufgebaut ist. Die Interferenzfunktion f besitzt in bestimmten Richtungen sehr hohe scharfe Maxima, die bei Kristallen von mehr als mikroskopischer Größe so schmal sind, daß man sie experimentell nicht mehr auflösen kann.

Welchen Wert man für die in eine bestimmte Richtung $\mathfrak{s}$ gestreute Intensität erhält, ist davon abhängig, welche Voraussetzungen man über die Natur der Gitterbestandteile macht und wie man den ganzen Vorgang der Zerstreuung betrachtet. Wir wollen im folgenden, mit dem einfachsten Fall beginnend, der Reihe nach alle praktisch in Betracht kommenden Möglichkeiten diskutieren, die aus der einfachsten dadurch hervorgehen, daß man sich schrittweise den tatsächlichen Verhältnissen durch Weglassen idealisierender Annahmen immer mehr nähert. Zunächst denken wir uns ein festliegendes, einfaches, rhombisches Translationsgitter ($\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$) von Dipolen, das von einer ebenen, unpolarisierten, monochromatischen Welle mit der Wellenlänge λ aus der Richtung $\mathfrak{s}_0$ bestrahlt wird, und fragen uns um die Intensität, die in der Richtung $\mathfrak{s}$ zu erwarten ist. Beide Richtungen denken wir uns mathematisch scharf gegeben.

Unter diesen Verhältnissen können wir für $|\psi|^2$ den Ausdruck $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$ setzen und erhalten die Intensität in einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}$, indem wir in die Gleichung (1) für $\mathfrak{s}_0$, k, ψ und $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ die gegebenen Werte einsetzen. Im allgemeinen wird diese Intensität gering sein, nur, wenn wir $\mathfrak{s}_0$ oder k so wählen, daß die Funktion f gerade einen ihrer maximalen Werte erhält, daß also die Bedingungen (68) auf S. 311 erfüllt sind, d. h. nur, wenn man den Kristall in „Reflexionsstellung" bringt, erhält man große Werte für J. Die Ordinate der Funktion f gibt dann direkt die gestreute Intensität an.

Diese Intensität kann man aber experimentell nicht beobachten, weil die „Reflexionen" eines Kristallgitters sehr schmal sind und daher eine in bezug auf ihre Breite scharfes Ausblenden der Richtung $\mathfrak{s}_0$ nicht möglich ist. Es ist unter Umständen dann durchführbar, wenn die reflektierenden Kriställchen sehr klein sind (z. B. nur aus 100 bis 1000 Atomen bestehen). Dann erhöht sich nämlich die Breite der Interferenzmaxima, die durch $\frac{2\pi}{p}$ gegeben ist, und man kann unter Umständen den „Lichtberg" im Maximum direkt mit Hilfe eines feinen

Spaltes durchmessen; aus der Halbwertsbreite der Interferenzstreifen läßt sich dann ein Schluß auf die Zahl der bei der Reflexion zusammenwirkenden Teilchen ziehen (vgl. S. 444). Im allgemeinen werden aber die Kriställchen so groß sein, daß noch keine Verbreiterung der Interferenzstreifen infolge ihrer Kleinheit zu beobachten ist.

Um diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, lassen wir die Voraussetzung, daß die Primärwelle durch eine bestimmte Richtung $\mathfrak{s}_0$ charakterisiert sei, fallen und denken uns den Kristall von mehreren, ebenen Wellen belichtet, deren Frequenz die gleiche ist und deren Richtungsvektoren $\mathfrak{s}_0$ einen gewissen Winkelbereich $\Delta\,\mathfrak{s}_0$ erfüllen, der breit ist gegen die Winkelbreite des Maximums der Funktion f. Das Licht sei wiederum unpolarisiert und monochromatisch, der Kristall bestehe aus Dipolen und sei während des Versuches festgehalten.

Welches ist die Intensität in einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}$?

Im allgemeinen wird sie wieder bei irgendeiner beliebigen Kristallstellung sehr klein sein, nur wenn der Kristall in Reflexionsstellung gebracht ist, hat man eine Anhäufung der gestreuten Energie durch Interferenz zu erwarten. Bei der Berechnung dieser Intensität hat man aber nun zu bedenken, daß nicht nur die aus einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}_0^1$ kommenden Wellen zur Intensität in der Richtung $\mathfrak{s}$ beitragen, sondern auch noch *diejenigen Anteile des eingestrahlten Lichtes, die in der unmittelbaren Umgebung von $\mathfrak{s}_0^1$ einfallen*. In der festgehaltenen Beobachtungsrichtung $\mathfrak{s}$ ist also die Intensität eine Summe von Beiträgen aus den verschiedenen Einfallsrichtungen $\mathfrak{s}_0$. Am meisten tragen diejenigen Einfallsrichtungen zu ihr bei, die mit k und $\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3$ genau die Gleichungen (68) erfüllen. Aber auch ein Strahl, der von dieser Richtung um sehr wenig abweicht, wird noch in merklichem Maße Interferenzintensität nach $\mathfrak{s}$ liefern, da ja die Intensitätskurve nicht unendlich schmal ist. Wenn der Einfallskegel des Primärstrahles mit Intensität gleichmäßig erfüllt ist, kann man die Summe über alle wirksamen Einfallsrichtungen in ein Integral verwandeln: *Das endliche Auflösungsvermögen eines endlichen Gitterstückes hat also zur Folge, daß man bei der Berechnung der Intensität in der Richtung $\mathfrak{s}$ die Beiträge aller in großer Nähe von $\mathfrak{s}_0^1$ einfallenden Primärstrahlen zu addieren hat.* Die reflektierte Intensität ist dann durch ein Integral gegeben, das die Form

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \int J\,\frac{d\alpha_0\,d\beta_0}{\gamma_0} = \\ &= \int \frac{|\psi|^2}{R^2}\,\frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2\frac{A_1}{2}}\cdot\frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2\frac{A_2}{2}}\cdot\frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2\frac{A_3}{2}}\cdot\frac{d\alpha_0\,d\beta_0}{\gamma_0} \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

besitzt.

Zwischen welchen Grenzen ist die Integration durchzuführen?

Das Nächstliegende wäre: zwischen den Grenzen, durch die das einfallende Bündel selbst begrenzt ist. Dies ist aber nur dann notwendig, wenn der Winkelbereich $\Delta\,\mathfrak{s}_0$ des Primärstrahles gegen $\frac{4\pi}{p}$ nicht sehr breit ist. Beträgt er aber mehrere Grade, was wohl meist der Fall sein wird, dann kann man die Grenzen so wählen, wie es für die Durchführung der Rechnung besonders bequem ist, wenn man bedenkt, daß von einem so breiten Bündel der größte Teil überhaupt unwirksam bleibt. Denn die Intensitätskurve f fällt beiderseits des Maximums sehr rasch ab und behält nach ihrem Abfall dauernd nur kleine Ordinatenwerte, so daß zum Wert des Integrals (2) im wesentlichen nur Punkte aus der Umgebung der Richtung $\mathfrak{s}_0^1$ sehr merkliche Beiträge liefern. Man kann daher von $-\pi$ bis $+\pi$ integrieren und erhält die Intensität in einer bestimmten

Richtung durch [98]

$$J_1 = \frac{F \varDelta \mathfrak{s}_0 (1 + \cos^2 2\vartheta)}{8 k^3 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3) \sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \tag{3}$$

F bedeutet hierin eine der Zahl p proportionale Größe,

$\varDelta \mathfrak{s}_0$ mißt den Winkelbereich der einfallenden Wellen

$$= K \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}, \tag{4}$$

wobei K ein Proportionalitätsfaktor ist, in den alle nicht von ϑ abhängenden Größen zusammengefaßt sind.

Während früher die Winkelabhängigkeit der Intensität allein durch

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \tag{5}$$

gegeben war, tritt bei monochromatischen Aufnahmen noch die Winkelfunktion

$$L_1 = \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \tag{6}$$

hinzu, welche die Verteilung der Streuintensität in den Interferenzen regelt. Sie ist durch das endliche Auflösungsvermögen des Kristallgitters bedingt, also dadurch, daß die BRAGGsche Reflexionsbedingung nicht mathematisch scharf gilt, sondern daß jede Netzebene einen gewissen, um die ideale Einfallsrichtung herumliegenden Bereich $\varDelta \mathfrak{s}_0$ des Primärstrahles auch noch in bestimmter Weise reflektiert: die Netzebene besitzt ein gewisses Ansprechungsvermögen, auch wenn $\mathfrak{s}_0$ von dem BRAGGschen Wert $\mathfrak{s}_0^1$ abweicht.

Als nächstes lassen wir die Voraussetzung der Monochromasie fallen und denken uns den Primärstrahl zusammengesetzt aus einer Anzahl monochromatischer, ebener Wellen, die einen gewissen Bereich von $\mathfrak{s}_0$-Werten erfüllen und deren Wellenlängen von λ_0 bis λ_1 reichen. Für eine dieser Wellenlängen λ^1 wird unter einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}_0^1$ die Reflexionsbedingung exakt erfüllt sein. Diese Wellenlänge liefert zur beobachteten Intensität einen Beitrag, der sich nach dem soeben Gesagten durch das Integral (2) darstellen läßt. Eine andere sehr nahe gelegene Wellenlänge λ_0' kann zwar in die Richtung $\mathfrak{s}$ nicht einen maximalen Interferenzbeitrag liefern, aber infolge der endlichen Breite der Intensitätskurve trägt auch sie etwas zur beobachteten Intensität in der Richtung $\mathfrak{s}$ bei und zwar um so weniger, je weiter sie von der exakt reflektierten Wellenlänge $\mathfrak{s}_0^1$ entfernt liegt. Die insgesamt nach $\mathfrak{s}$ gelangende Intensität ist also wiederum die Summe der von den einzelnen Wellenlängen λ dorthin reflektierten. Man erhält sie durch Integration des Ausdruckes (2) über $d\lambda$ oder dk

$$J_2 = \int J_1 \cdot \mathfrak{L}(k) \cdot dk = \iiint \mathfrak{L} \cdot J \frac{d\alpha_0\, d\beta_0\, dk}{\gamma_0}. \tag{7}$$

Die Integrationsgrenzen sind die beiden den Grenzwellenlängen des eingestrahlten Spektrums entsprechenden Werte von k d. h. $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ und $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$. Die Funktion $\mathfrak{L}(k)$ gibt die Verteilung der Intensität auf die Wellenlängen des einfallenden Lichtes an. Wenn der Wellenlängenbereich des Primärspektrums groß genug ist, kann es vorkommen, daß nicht nur eine Welle, die Länge λ, exakt reflektiert wird, sondern mehrere, denn die BRAGGsche Beziehung ist bei festgehaltenen $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ nicht nur durch λ, sondern auch durch $\frac{\lambda}{n}$ zu erfüllen, wenn n eine ganze Zahl ist.

Der hier behandelte Fall deckt die experimentellen Verhältnisse bei der Aufnahme von Lauediagrammen: es wird ein festgehaltener Kristall mit einem schwach divergenten Bündel weißen Lichtes bestrahlt und die Intensität in bestimmten Richtungen beobachtet. Es kann hier vorkommen, daß mehrere Wellenlängen in denselben Interferenzfleck reflektiert werden, wenn der einfallende Spektralbereich breit genug ist. Integriert man über dk von 0 bis ∞ und setzt für $\mathfrak{L}(k)$ die bekannte Intensitätsverteilung des Bremsstrahlspektrums ein, so erhält man die gesamte durch den Kristall aus diesem Spektrum in die Richtung $\mathfrak{s}$ übergeleitete Intensität

$$J_2 = \frac{F(1+\cos^2 2\vartheta)}{2(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)\sin^2\vartheta} = K' \cdot \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta}\,. \tag{8}$$

Der Proportionalitätsfaktor K' enthält wieder alle von ϑ nicht mehr abhängenden Größen. Auch hier ist für die azimentale Verteilung wiederum neben P eine andere Winkelfunktion

$$L_2 = \frac{1}{\sin^2\vartheta} \tag{9}$$

maßgebend. Sie wurde zum ersten Male von H. A. LORENTZ abgeleitet und bringt das Ansprechungsvermögen einer Netzebene gegen nicht genau stimmende Richtungen und Wellenlängen zum Ausdruck. Man nennt seither alle Funktionen, die diese Einflüsse berücksichtigen, — sie haben je nach den gewählten Voraussetzungen verschiedene Formen — LORENTZ-Faktoren [99]. Wenn das Frequenzgebiet des eingestrahlten Spektrums genügend klein ist, wird nur eine Wellenlänge λ^1 exakt reflektiert und die anderen tragen gemäß ihrer Entfernung von dieser Wellenlänge mehr oder weniger zur beobachteten Intensität bei.

Hier erhebt sich die Frage, ob man nicht auch bei Beleuchtung mit einer monochromatischen Linie stets einen Faktor von der Form L_2 zugrunde zu legen hat, denn die Integration dk kann man sich nur dann ersparen, wenn der Bereich des eingestrahlten Spektrums — hier die Breite der monochromatischen Linie — klein ist gegen das Auflösungsvermögen des Kristalles. Neue Untersuchungen über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien haben ergeben [100], daß die spektrale Breite einer K-Linie des Molybdäns, z. B. etwa 0,2—0,3 XE beträgt, was für $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ den Wert 10^{-4} ergibt. Rechnet man das Auflösungsvermögen des Kristallgitters nach $\frac{4\pi}{p}$, so würden schon recht kleine Kristalle genügen, um die monochromatische Linie aufzulösen und man hätte bei Verwendung größerer Kristalle unter allen Umständen bei der Berechnung der Intensitäten auch über dk zu integrieren, da man eine Strahlung, die in bezug auf die Breite der Interferenzfunktion $J = f(A_1, A_2, A_3)$ monochromatisch ist, überhaupt nicht zur Verfügung hat. Nun ist aber das Auflösungsvermögen eines Kristallgitters nicht nur durch die Zahl der Gitterpunkte gegeben, sondern, wie die Dispersionstheorie der Interferenzen lehrt, im wesentlichen durch die Wechselwirkung der einzelnen Dipole. Da diese Dipole nicht voneinander unabhängig schwingen, sondern sich gegenseitig durch die Zustrahlung von Energie beeinflussen, ist die Breite der Intensitätskurve im allgemeinan bedeutend größer als $\frac{4\pi}{p}$. Nur bei sehr kleinen Kristallen überwiegt der Einfluß des Primärstrahles noch stark denjenigen Beitrag, der durch Summierung der von allen anderen Gitterpunkten zugestrahlten Energie hinzukommt, so daß nur bei sehr kleinen Kristallen die obigen Ableitungen Geltung haben. Gerade bei solchen Kristallen ist aber auch das nach $\frac{4\pi}{p}$ berechnete Auflösungsvermögen nicht groß und die charakteristischen Röntgenlinien können in der Tat als monochromatisch aufgefaßt werden.

Bei großen Kristallen jedoch wird dem Primärstrahl durch die sekundären Kugelwellen der angeregten Dipole dauernd Energie entzogen, so daß er bei seinem Eindringen in den Kristall eine Schwächung erfährt, die zur Folge hat, daß die weiter im Innern gelegenen Netzebenen nicht mehr in derselben Weise von der Primärwelle erregt werden, wie die an der Oberfläche befindlichen. In solchen Fällen verlieren die bei der Ableitung der Gleichungen (4) und (8) gemachten Voraussetzungen ihre Gültigkeit und die ganze Rechnung ist durch eine andere zu ersetzen, die auf den Vorgang der Zerstreuung selbst näher eingeht, und auf die im folgenden noch zurückgekommen werden wird. Hieraus scheint zu folgen, daß für alle mit makroskopischen oder auch nur mikroskopischen Kristallen angestellten Versuche die durch die LAUEsche Theorie gemachten Voraussagen über die Intensitäten gar nicht gelten können. Dies ist aber doch bis zu einem gewissen Grade der Fall, denn die Erfahrung hat gezeigt, daß die meisten natürlichen und künstlichen Kristalle keine einheitlichen Gitterbereiche sind, sondern aus sehr vielen kleinen in sich einheitlichen Gitterblöcken bestehen, die sehr ähnlich orientiert sind, und eine lineare Ausdehnung von etwa 10^{-4} bis 10^{-6} cm besitzen. Diese „Mosaikstruktur" der makroskopisch einheitlichen Kristalle hat zur Folge, daß auch auf das Ergebnis von Laueexperimenten und von Drehdiagrammen die abgeleiteten Formeln anwendbar bleiben. Wie weit sie aber gelten, hängt davon ab, wie groß die einheitlichen Gitterbezirke sind und wie stark die Extinktion des Primärstrahles infolge der physikalischen Verhältnisse ist. Immer wenn eine merkliche Extinktion des Primärstrahles nicht stattfindet, kann man von der elementaren Theorie Gebrauch machen und es gilt für die Intensitätsverteilung die Gleichung (4) oder (8).

Ist der große Kristall ein einheitlicher Gitterbereich, dann treten an ihre Stelle andere Gesetze, welche später abgeleitet werden sollen. In allen dazwischenliegenden Fällen lassen sich die bei der Reflexion abspielenden Verhältnisse nicht in geschlossene Gleichungen fassen, man hat ein Übergangsgebiet vor sich, das mathematisch schwer zugänglich ist, und in dem daher die Aussagen der Theorie unscharf werden. Nach dieser Bemerkung, welche für den Geltungsbereich der Gleichungen (4) und (8) wesentlich ist, und verständlich macht, daß man nicht eine besonders scharfe Übereinstimmung mit der Erfahrung erwarten kann, wollen wir in der Besprechung der verschiedenen Fälle fortfahren. [101]

Es wird bei festgehaltener Beobachtungsrichtung ein Kristallpulver mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt, dessen Richtung durch einen Bereich von $\mathfrak{s}_0$ definiert ist; die Voraussetzung, daß ein Einzelkristall vorhanden ist, wurde hier fallen gelassen. Um die in eine bestimmte Richtung $\mathfrak{s}$ gelangende Intensität zu berechnen, hat man den Beitrag aller einzelnen Kriställchen zu summieren. Viele werden so liegen, daß sie gar keinen Beitrag liefern, bzw. einen, der verschwindend klein ist. Sie befinden sich nicht in „Reflexionsstellung". Einige wenige Kristallite werden sich in idealer Reflexionsstellung befinden, andere wieder in Zwischenlagen, in denen sie zwar Intensität in die Richtung $\mathfrak{s}$ reflektieren, aber keineswegs die maximale Intensität, welche sie bei ganz genauer Lage dorthin reflektieren könnten. Das, was alle Teilchen in einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}$ zusammenliefern, läßt sich als Integral ausdrücken, das die Form

$$J_3 = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \int f(A_1\, A_2\, A_3)\, d\Omega \tag{10}$$

hat, wobei f die in (2) definierte Funktion der Größen A_1 ist;

$$A_1 = k\,[\mathfrak{a}_{1x}(\alpha - \alpha_0) + \mathfrak{a}_{1y}(\beta - \beta_0) + \mathfrak{a}_{1z}(\gamma - \gamma_0)] \text{ usw.}$$

$d\Omega$ ist das Element des körperlichen Winkels. Die Integration erfolgt hier über alle in den untersuchten Präparaten vorhandenen Teilchenlagen, also bei völlig ungeordneten Pulvern über die ganze Kugeloberfläche. Wenn man statistisch

geordnete Kristallitgefüge hat, hat man noch eine Funktion $R(\varphi, \Theta)$ hinzuzufügen, die die Anordnung der einzelnen Kriställchen zum Ausdruck bringt.

Der Integrationsbereich ist eine Kugeloberfläche, deren Radius

$$k\,\mathfrak{h} = k\,(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)$$

ist [102]. Große Werte erhält auf dieser Oberfläche die Funktion f nur in denjenigen Punkten, in denen die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 2\,h_1\,\pi, \\ A_2 &= 2\,h_2\,\pi, \\ A_3 &= 2\,h_3\,\pi \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

mit ganzzahligen $h_1\,h_2\,h_3$ gelten, wir nennen sie die „ganzzahligen Punkte".

Der vorliegende Fall deckt die Verhältnisse bei der Aufnahme monochromatischer Pulverdiagramme und findet daher bei der theoretischen Berechnung der Interferenzintensitäten in solchen Fällen Anwendung. Man pflegt hier meist den Ausdruck (10) in zwei Teile zu spalten, in den Lorentzfaktor L_1 und in die Zahl Z der entsprechend dem vorliegenden Kristallsystem vorhandenen gleichwertigen Netzebenen. Denn bei einem kubischen Kristall existieren z. B. sechs gleichwertige Würfelflächen, acht gleichwertige Oktaederebenen, zwölf gleichwertige Rhombendodekaederebenen usf. Wenn das untersuchte Pulver vollkommen ungeordnet ist, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine bestimmte Fläche sich in reflexionsfähiger Lage befindet, einfach proportional der relativen Häufigkeit, mit der die reflektierende Fläche in dem untersuchten Kristallgitter auftritt. In dem Integral ist dieser Einfluß bereits dadurch enthalten, daß hier über die ganze Kugeloberfläche integriert worden ist, also auch über alle Ebenen die sich in reflexionsfähiger Lage befinden. Wenn in einem symmetrischen Kristall der ganzzahlige Punkt einer Ebene, z. B. einer Würfelfläche auf der Integrationskugel liegt, dann liegen infolge der Symmetriebedingungen auch alle gleichwertigen ganzzahligen Punkte auf derselben Kugeloberfläche und werden bei der Integration mitgezählt. Die Tabelle 49 auf Seite 230 enthält in der letzten Spalte die Häufigkeitszahlen für die Ebenen $(h\,k\,l)$ in den einzelnen Kristallsystemen; durch Spezialisierung der Indizes läßt sich daraus leicht die Häufigkeitszahl für eine beliebige Ebene ableiten.

Enthält das einfallende Licht nicht nur eine bestimmte Wellenlänge, sondern eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit, so hat man noch mit der Funktion $\mathfrak{L}(k)$, welche die spektrale Verteilung mißt, zu multiplizieren und über k zu integrieren. Man erhält dabei den Ausdruck

$$J_A = \frac{1 + \cos^2 2\,\vartheta}{2} \int_{k_0}^{k_1} dk \int f(A_1\,A_2\,A_3)\,\mathfrak{L}(k)\,d\Omega\,. \tag{12}$$

Integrationsbereich ist eine Kugelschale, deren Radien $k_0\,\mathfrak{h}$ und $k_1\,\mathfrak{h}$ sind. Da die Funktion f nur in den ganzzahligen Punkten große Werte hat, läßt sich das Integral in eine Summe über diese ganzzahligen Punkte verwandeln [102].

$$J_A = \frac{1 + \cos^2 2\,\vartheta}{\sin^2 \vartheta}\,F \sum \lambda_h\,\varphi(\lambda_h)\,, \tag{13}$$

wobei k durch das im allgemeinen experimentell näherliegende λ ersetzt ist. $\varphi(\lambda)$ ist die der Funktion $\mathfrak{L}(k)$ entsprechende spektrale Verteilung; für λ_h ist diejenige Wellenlänge einzusetzen, die in den betreffenden Punkt $h_1\,h_2\,h_3$ reflektiert wird. Diese Gleichung liefert die azimutale Intensitätsverteilung, die man zu erwarten hat, wenn weißes Röntgenlicht an einem Kristallpulver gestreut wird. Es kommt hierbei nicht zu makroskopisch sichtbaren scharfen Interferenzerscheinungen,

sondern nur zu einer kontinuierlichen Schwärzung, da sich die von den einzelnen Kriställchen herrührenden sehr kleinen Laueflecken zu einer scheinbar kontinuierlichen Schwärzung zusammensetzen. Die räumliche Intensitätsverteilung dieser Streustrahlung hängt also wesentlich von der Gitterstruktur des Streustrahlers von der Form der Funktion $\varphi(\lambda)$ und dem Lorentzfaktor ab, läßt also nicht eine so einfache theoretische Deutung zu, wie sie ursprünglich von J. J. THOMSON für die azimutale Intensitätsverteilung gegeben wurde, da die eine Voraussetzung dieser elementaren Theorie: das Nichtvorhandensein von Phasenbeziehungen zwischen den streuenden Teilchen, nicht erfüllt ist und ersetzt werden muß durch das Eingehen auf die Streuung von Röntgenstrahlen an kleinen Kristallen und auf die hierfür maßgebenden Gesetze.

Welchen von den aufgezählten Lorentzfaktoren man in einem bestimmten Fall anzuwenden hat, hängt von den experimentellen Einzelheiten des Versuches

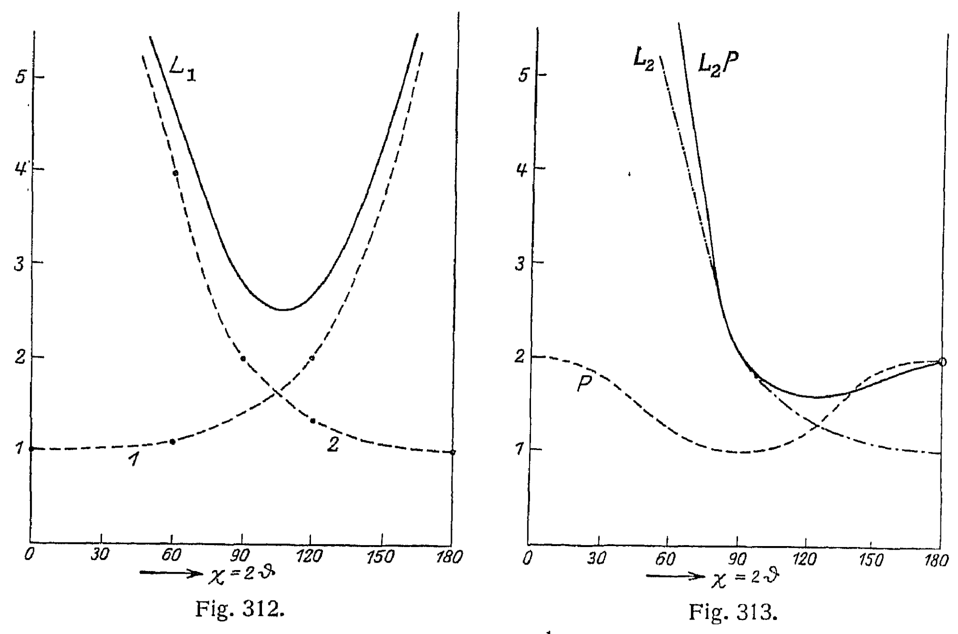


Fig. 312. Fig. 313.

Fig. 312. Die Kurve 1 gibt den Verlauf von $\frac{1}{\cos\vartheta}$ an; die Kurve 2 den Verlauf von $\frac{1}{\sin^2\vartheta}$. Das Produkt beider liefert den monochromatischen Lorentzfaktor L_1, dessen Minimum bei $\sin\vartheta = \sqrt{\frac{2}{3}}$ liegt.

Fig. 313. Die Kurve P gibt den Verlauf des Polarisationsfaktors an, während L_2 die graphische Darstellung von $\frac{1}{\sin^2\vartheta}$ zeigt. Die ausgezogene Kurve ist das Produkt beider Faktoren.

ab. Bei monochromatischen Aufnahmen von Pulvern, bei Spektral- und Drehkristallaufnahmen verwendet man den Faktor L_1. Dieser gibt, mit dem Polarisationsfaktor P multipliziert, eine Winkelfunktion, die der Tatsache unpolarisierter Primärstrahlung und dem endlichen Auflösungsvermögen des Gitters Rechnung tragend die Intensitätsverteilung bestimmt. In der Fig. 312 findet man L_1 graphisch dargestellt. Der Faktor P (Fig. 313) ist symmetrisch in bezug auf $\vartheta = \frac{\pi}{4}$, wie es auch sein muß, da er den Einfluß der Polarisation enthält. Der „monochromatische Lorentzfaktor" L_1 selbst ist nicht symmetrisch in bezug auf

lie Stelle $\vartheta = \frac{\pi}{4}$, besitzt aber in der Nähe dieses Punktes bei 54° 45′ ein Minimum und steigt unter größeren Winkeln wieder an.

Bei Laueaufnahmen regelt die Funktion $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta}$ die azimutale Verteilung der Intensität. Sie besteht wieder aus dem Polarisationsfaktor und dem „weißen Lorentzfaktor" L_2 und ist in Fig. 313 graphisch dargestellt. Der Lorentzfaktor fällt hier von 0 bis π ab, ohne ein Minimum zu besitzen und ohne wieder bei großen Winkeln anzusteigen.

Dieses verschiedene Verhalten des „monochromatischen" und „weißen" Lorentzfaktors hat seinen Grund in folgendem: Solange das eingestrahlte Licht aus einer „unendlich" schmalen Spektrallinie besteht, kann die in dieser Linie enthaltene Intensität von dem Gitter unter keinen Umständen, auch nicht in den höchsten Ordnungen, aufgelöst werden, sondern bleibt immer räumlich beisammen. Der Lorentzfaktor berücksichtigt nur die Tatsache, daß nicht nur das unter einem ganz bestimmten Winkel einfallende Licht reflektiert wird, sondern, daß auch noch ein Strahl der unter einem etwas falschen Winkel auftrifft und daher nicht ganz gleichphasig, sondern mit einem kleinen Phasenfehler an der Reflexion teilnimmt, zur Intensität des Interferenzstrahles etwas beiträgt. Beim „weißen" Lorentzfaktor tritt noch hinzu, daß bei der Reflexion die verschiedenen Wellenlängen in verschiedene Richtungen abgelenkt und daher räumlich auseinandergebreitet werden, da hier das einfallende Licht spektral keineswegs schmal gegen das Auflösungsvermögen des Gitters, sondern im Gegenteil sehr breit ist. Ein Spektralbereich, der so groß ist, daß gerade noch alle in ihnen enthaltenen Wellenlängen zur Reflexion gelangen, weil sie genügend wenig von der ideal reflektierenden Wellenlänge abweichen, wird unter kleinen Ablenkungswinkeln in einen kleinen Winkelbereich, unter großen Ablenkungswinkeln infolge des vergrößerten Auflösungsvermögens in einen großen Winkelbereich reflektiert. Die Intensität der weiter vom Durchstoßpunkt abgelenkten Reflexion nimmt daher ab und zwar ist die monochromatische Intensität noch mit einem Faktor $\frac{d\lambda}{d\vartheta}$ zu multiplizieren, der die Veränderung des Reflexionswinkels mit veränderter Wellenlänge mißt. Durch Differentiation des Braggschen Reflexionsgesetzes erhält man $\frac{d\lambda}{d\vartheta} = k \cdot \cos\vartheta$, wobei k ein vom Winkel unabhängiger Proportionalitätsfaktor ist und durch Multiplikation des Lorentzfaktors L_1 mit diesem Ausdruck den weißen Lorentzfaktor L_2, er steigt gegen größere Winkel nicht mehr an.

Die für die dipolartigen Beugungszentren hingeschriebene Funktion

$$\psi = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$

gilt für unpolarisierte Primärstrahlung, was wohl meist auch zutreffen wird, nur in zwei Fällen sind Abweichungen möglich. Bei Laueaufnahmen kann es vorkommen, daß die kürzesten zur Reflexion gelangenden Wellenlängen, die an der harten Kante des Bremsstrahlspektrums liegen, polarisiert sind und daher vom Kristall in verschiedener Weise reflektiert werden, je nachdem wie die Orientierung des Kristalles zum Röntgenrohr ist. Die Polarisationsrichtung ist in solchen Fällen parallel der Richtung des die Röntgenstrahlen erzeugenden Kathodenstrahles und die Intensität hängt von der Stellung der Kamera zum Rohr ab. Dieser Einfluß kann sich aber nur in ganz wenigen, namentlich in den härtesten Lauepunkten bemerkbar machen. Ferner hat man bei Aufnahmen mit Strahlung, die durch vorherige Reflexion an Kristallen monochromatisiert worden sind,

zu bedenken, daß bei der Reflexion gleichzeitig eine Polarisation eintritt, die um so vollständiger ist, je größer der Ablenkungswinkel bei der Monochromatisierung gewählt wurde. Da man hierbei aus Intensitätsgründen stets möglichst kleine Winkel bevorzugt, ist dieser Einfluß nicht besonders groß. Im übrigen läßt er sich rechnerisch leicht berücksichtigen.

Das für die Berechnung der Intensität zugrunde gelegte Modell stellt aber noch in anderer Beziehung eine weitgehende Idealisierung der tatsächlichen Verhältnisse dar. Denn ein Kristall ist bei normaler Temperatur kein starres Raumgitter, in dem die Gitterpunkte dauernd dieselben Lagen einnnehmen, sondern ist infolge der thermischen Agitation in ständiger Bewegung: die Netzebenen „wogen". Denkt man sich in einem bestimmten Moment das ganze rhombische Dipolgitter, auf das wir uns hier immer beziehen, plötzlich festgehalten, so werden die einzelnen Dipole gar nicht die von der Gleichung

$$\mathfrak{r}_{lmn} = l\,\mathfrak{a}_1 + m\,\mathfrak{a}_2 + n\,\mathfrak{a}_3 \tag{14}$$

geforderten Koordinaten besitzen, sondern der lmn te Dipol wird eine bestimmte Abweichung aus seiner Gleichgewichtslage aufweisen, die wir durch die Koordinaten ξ, η, ζ der Verschiebung $\mathfrak{d}$ aus der Gleichgewichtslage messen. Das Gitter läßt sich also nicht mehr in einem bestimmten Augenblick durch ein Gleichungssystem von der Form (14) beschreiben, sondern durch ein System von der Form

$$\left.\begin{aligned} x_{lmn} &= l\,\mathfrak{a}_{1x} + m\,\mathfrak{a}_{2x} + n\,\mathfrak{a}_{3x} + \xi_{lmn}, \\ y_{lmn} &= l\,\mathfrak{a}_{1y} + m\,\mathfrak{a}_{2y} + n\,\mathfrak{a}_{3y} + \eta_{lmn}, \\ z_{lmn} &= l\,\mathfrak{a}_{1z} = m\,\mathfrak{a}_{2z} + n\,\mathfrak{a}_{3z} + \zeta_{lmn}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wobei die ξ, η, ζ für jeden Punkt individuelle Größen sind, die sich nicht mehr auf die Gittergeometrie zurückführen lassen, sondern einen bestimmten physikalischen Zustand des thermisch gestörten Gitters beschreiben. Ein durch Wärmebewegung verzerrtes Gitter ist also mit sich selbst in jedem Moment gar nicht identisch, sondern nimmt im Laufe der Zeit ganz verschiedene Konfiguration dadurch an, daß die ξ, η, ζ mit der Zeit variieren. Innerhalb welcher Grenzen und nach welchem Gesetz sie sich ändern, hängt von der Temperatur und von den Gitterkräften ab.

Demgemäß muß man bei der Berechnung der gestreuten Intensität eine zweifache Aufgabe lösen: zunächst muß man den Beugungseffekt eines beliebig verzerrten Gitters mit den Verrückungen ξ, η, ζ hinschreiben, dann muß man auf Grund statistischer Betrachtungen alle während einer langen Zeit vorkommenden Gitterzustände aufsuchen, ihre relative Häufigkeit (ihre Wahrscheinlichkeit) berechnen und dann über die Beugungseffekte aller dieser verzerrten Gitter über eine lange Zeit mitteln. Bei dieser Rechenweise berücksichtigt man an dem Bewegungszustand der Gitterpunkte bloß ihre von der Gleichgewichtslage abweichenden Koordinaten und vernachlässigt ihre Geschwindigkeit, die zur Folge hat, daß die von den Gitterpunkten ausgehenden sekundären Kugelwellen nicht mehr exakt dieselben Frequenzen haben, wie die Primärstrahlung, sondern eine durch Dopplereffekt etwas veränderte Frequenz.

Der erste Schritt ist rein kinematisch: die Summierung von Kugelwellen, deren Zentren die verschobenen Gitterpunkte sind. Er liefert

$$J_5 = \psi\,\frac{e^{-ikR}}{R}\sum\sum\sum e^{ik[lA_1 + mA_2 + nA_3 + \xi_{lmn}(\alpha-\alpha_0) + \eta_{lmn}(\beta-\beta_0) + \zeta_{lmn}(\gamma-\gamma_0)]}, \tag{16}$$

es tritt also in den Exponenten der e-Potenz einfach noch das skalare Produkt $(\mathfrak{d}\,\mathfrak{h})$, so daß sie lautet

$$e^{ik[(\mathfrak{r}\mathfrak{h}) + (\mathfrak{d}\mathfrak{h})]}\,. \tag{17}$$

Bei der Abzählung aller vorkommenden Gitterzustände und bei der Berechnung ihres Gewichtes muß man bestimmte Annahmen über die Art der

Gitterkräfte zugrunde legen. DEBYE, der zuerst die Berechnung des Temperatureinflusses in Angriff nahm, hat als erste, einfachste Annahme eingeführt, daß die Dipole des Gitters durch elastische Kräfte an die Gleichgewichtslagen (14) gebunden sind und daher um diese rein harmonische Schwingungen ausführen. Diese Annahme schließt sich aber den tatsächlichen Verhältnissen nicht gut an, denn die Atome eines Gitters sind nicht an ihre Gleichgewichtslagen, sondern aneinander quasi-elastisch gebunden und führen nicht rein harmonische Schwingungen aus, sondern sehr komplizierte Bewegungen. Wie immer diese Bewegungen aber sein mögen, sie lassen sich stets nach dem FOURIERschen Lehrsatz darstellen als eine Summe von Sinusschwingungen. Diese monochromatischen Sinusschwingungen nennt man die Eigenschwingungen des Gitters: der zweite Schritt bei der Berechnung des Temperatureinflusses verlangt also die Kenntnis sämtlicher Eigenschwingungen des untersuchten Kristallgitters, eine Kenntnis, die auch bei der Berechnung der spezifischen Wärmen fester Körper den Hauptteil der theoretischen Schwierigkeiten bildet. Die Abzählung der Eigenschwingungen wurde von verschiedenen Autoren in verschiedener Weise durchgeführt; die Rechnung möge hier übergangen und nur ihre Resultate mitgeteilt werden [103].

In allen Fällen hat die Wärmebewegung des Gitters zur Folge, daß die Intensität, die in den Interferenzen angehäuft ist, mit steigender Temperatur und steigendem Ablenkungswinkel abnimmt, während die Intensität zwischen den Interferenzmaximis mit steigendem Winkel zunimmt. Die Funktion, die das Abnehmen der Interferenzintensität mit der Temperatur mißt, hat die Form

$$W = e^{-\alpha \frac{kT}{f} k^2 (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2}, \tag{18}$$

wobei

k = BOLTZMANNsche Konstante = $1{,}36 \cdot 10^{-16}$,
T = absolute Temperatur,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h} = \sin\vartheta,$$

$$f = \frac{4\pi^2 A k^2 \Theta^2}{3N h^2};$$

wobei

A = Atomgewicht,
Θ = charakteristische Temperatur,
N = LOSCHMIDTsche Zahl $6{,}06 \cdot 10^{23}$,
h = PLANCKsche Konstante = $6{,}54 \cdot 10^{-27}$ erg·sec. bedeutet.

α ist ein Zahlenwert, der nach der DEBYEschen Rechenweise den Wert 1 besitzt, während er nach der von J. WALLER durchgeführten Theorie, die auf einer anderen Abzählung der Eigenfrequenzen beruht, den Wert 2 hat. Nimmt man das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie an, so kommt statt T der Ausdruck $(T + \tau)$, so daß auch bei $T = 0$ noch ein Einfluß auf die Interferenzintensität vorhanden ist. Die zwischen die Interferenzrichtungen gestreute diffuse Intensität wird bei DEBYE gemessen durch den Ausdruck

$$8N\left(1 - e^{-\frac{kT}{f} k^2 (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2}\right), \tag{19}$$

während sie im Falle der WALLERschen Theorie durch einen sehr komplizierten Ausdruck wiedergegeben, der erkennen läßt, daß in der Umgebung der Maxima eine Anhäufung dieser diffusen Intensität stattfindet, die zu einer allerdings sehr

geringen Verbreiterung der Interferenzintensitäten führt. Der gesamte Einfluß der Wärmebewegung läßt sich also nach DEBYE darstellen als

$$J = \frac{|\psi|^2}{R^2}\left\{8\,N\,(1-W) + W\cdot f\,(A_1\,A_2\,A_3)\right\}. \tag{20}$$

Enthalten vom theoretischen Standpunkt alle Berechnungsweisen durch Vernachlässigung des Dopplereffektes eine gewisse Willkür, so erscheint doch die WALLERsche Theorie gegenwärtig die zu sein, von der man die beste Übereinstimmung mit den Tatsachen erwarten müßte [104]. Vom experimentellen Standpunkt ist eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Ansätzen noch nicht erfolgt. Die einzige systematische Meßreihe, die zur Prüfung durchgeführt wurde, steht mit keiner von ihnen in befriedigender Übereinstimmung. Wenn also auch eine quantitative Bestätigung der theoretischen Ergebnisse durch die Erfahrung hier noch durchaus fehlt, kann doch qualitativ kein Zweifel sein, daß die Wärmebewegung den Abfall der Intensitäten mit steigenden Winkeln stark über das vom Lorentzfaktor geforderte Maß hinaus steigert und häufig bei monochromatischen Aufnahmen das Wiederansteigen unter großen Winkeln verhindert. Es ist bei Strukturbestimmungen üblich, den Temperaturfaktor bei der quantitativen Berücksichtigung der Intensitäten außer acht zu lassen, ein Vorgang, der im allgemeinen keineswegs berechtigt ist, wie die Diagramme (Fig. 270a und Fig. 271) zeigen mögen. Hier sind einander zwei Substanzen gegenübergestellt, die aus ähnlich gebauten Atomen zusammengesetzt sind, aber bezüglich ihres thermischen Zustandes sich sehr verschieden verhalten: Quarz und Tetraphenylsilikan. Sie wurden beide mit monochromatischer Kupferstrahlung aufgenommen. Man sieht sehr deutlich, daß im Falle des Quarzes das vom Lorentzfaktor verlangte Wiederansteigen der Intensität unter sehr großen Ablenkungswinkeln tatsächlich zu beobachten ist, während beim Tetraphenylsilikan die Intensität dauernd abnimmt und zwar — in Übereinstimmung der Theorie — sehr viel rascher abnimmt, als im Falle des Quarzes.

Wenn es also einerseits sicher nicht zulässig ist, den Temperatureffekt bei der Berücksichtigung der Intensitäten ganz außer acht zu lassen, so ist es doch andererseits auch schwer, ihn in rationeller Weise in Betracht zu ziehen, da die verschiedenen Theorien ganz verschiedenes Verhalten fordern und keine von ihnen von der Erfahrung gut bestätigt wird. Durch diese Umstände kommt bei allen Intensitätsdiskussionen, die sich auf Kristalle mit erheblicher Wärmebewegung beziehen, eine recht bedeutende Unsicherheit hinein.

Das einfache Modell des streuenden Kristalls, das wir unseren Rechnungen zugrunde gelegt haben, ist auch noch im Hinblick auf Annahme dipolartiger Beugungszentren nicht befriedigend. Denn die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist vergleichbar mit den Atomdimensionen, so daß sich die Größe und Form der das Gitter bildenden Atome bei den Intensitäten der Streustrahlung bemerkbar machen kann. Denkt man sich die Atome als ausgedehnte Gebilde, in denen die Elektronen feste Plätze einnehmen, so kommt die Berücksichtigung der Atomform darauf hinaus, daß man es nicht mit einem einfachen Translationsgitter, sondern mit mehreren ineinander gestellten Translationsgittern zu tun hat, deren gegenseitige Verschiebung in die Phasenfaktoren des Ausdruckes (78) auf Seite 316 eingehen. Diese Rechnungsweise ist so lange zulässig, als man annimmt, daß die einzelnen Atome des Gitters zwar eine gewisse Ausdehnung haben, aber doch untereinander translatorisch identisch sind, eine Annahme, die wohl nicht das Wesen der Sache trifft. Man muß ja bedenken, daß die Elektronen in den Atomen Bewegungen ausführen und daher zwei beliebig herausgegriffene Atome des Gitters in einem bestimmten Moment miteinander gar nicht translatorisch identisch sind.

Daher erscheint es vorteilhaft, bei der Berechnung des Einflusses der Atomform denselben Weg einzuschlagen, wie bei der Berechnung des Temperatureinflusses. Denn wenn man die innere Struktur des Atoms in Betracht zieht, haben die beugenden Elektronen in einem bestimmten Moment gar nicht die für die Gitterpunkte selbst geltenden Koordinaten (14) bzw. (15), sondern andere. Denkt man sich z. B. das Gitter einer Atomart, die ein Elektron besitzt, plötzlich festgehalten, so ist der Ort des Elektrons im $l\,m\,n$ ten Atom gegeben durch

$$\left.\begin{array}{l} x_{lmn} + \xi^*_{lmn}, \\ y_{lmn} + \eta^*_{lmn}, \\ z_{lmn} + \zeta^*_{lmn}, \end{array}\right\} \tag{21}$$

wobei die ξ^*, η^*, ζ^* wiederum für jedes Atom individuelle Größen sind. Man hat nun wieder den Beugungseffekt des verzerrten Gitters zu berechnen, alle im Laufe der Zeit vorkommenden Gittersituationen in Betracht zu ziehen und über sie zu mitteln. Welche Gitterzustände überhaupt auftreten können, hängt hier davon ab, welche Annahmen man über die Atomform — über die Bahn des Elektrons — macht, ist also frei von den Schwierigkeiten, die sich bei der Berechnung der Wärmebewegung ergeben haben. Der Einfluß der Atomform läßt sich dann in einer analogen Weise schreiben:

$$J = \text{prop.}\{8\,N\,(1 - F) + F \cdot f\,(A_1\,A_2\,A_3)\}, \tag{22}$$

wobei F eine Funktion ist, die von den Annahmen über die Atomform abhängt. Man sieht daraus, daß die Berücksichtigung der Atomform zur Folge hat, daß wie bei der Wärmebewegung die in die Interferenzrichtungen gestreute Intensität mit steigendem Winkel abnimmt, während die zwischen die Interferenzen gestreuten Anteile mit steigendem Winkel zunehmen.

Es äußert sich eben in den beiden letzterwähnten Effekten dieselbe Ursache: Das Nichtvorhandensein eines Translationsgitters von streng identischen Teilchen. Unter verschiedenen plausiblen Voraussetzungen über die Atomform erhält man verschiedene Ausdrücke für die Funktion F; z. B. wenn das Elektron auf einer Kreisbahn vom Radius ϱ umläuft, wird

$$F = \frac{\sin\xi}{\xi}\,; \qquad \xi = \frac{4\pi\varrho}{\lambda}\sin\vartheta\,. \tag{23}$$

Bei der soeben skizzierten Rechenweise ist, sowie bei allen bisherigen Rechnungen über den Atomfaktor, Voraussetzung, daß man auch innerhalb des Atoms auf den Vorgang der Zerstreuung die klassische Elektrodynamik anwenden darf. Es ist ferner von dem durch die Elektronenbewegung verursachten Dopplereffekt abgesehen worden [105].

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß man bereits bei der Berechnung der von einem einfachen Translationsgitter herrührenden Interferenzintensitäten sehr verschiedene Einflüsse mit zu berücksichtigen hat, selbst wenn man die Brechung und Extinktion des Primärstrahles vernachlässigt. Diese Einflüsse sind in den folgenden noch einmal zusammengestellten Formeln enthalten:

Bei Laueaufnahmen:

$$\text{Intensität ist proportional}\ \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta}\cdot W(T\vartheta)\cdot F(\varrho,\vartheta)\cdot f(A_1 A_2 A_3). \tag{24}$$

Bei monochromatischen Pulveraufnahmen:

$$\text{Intensität ist proportional}\ \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta\cos\vartheta}\cdot W(T,\vartheta)\cdot F(\varrho,\vartheta)\cdot f(A_1 A_2 A_3)\cdot Z(hkl). \tag{25}$$

Bei monochromatischen Einkristallaufnahmen:

$$\text{Intensität ist proportional}\ \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{\sin^2\vartheta\cos\vartheta}\cdot W(T,\vartheta)\cdot F(\varrho,\vartheta)\cdot f(A_1 A_2 A_3)\,. \tag{26}$$

Wenn mehrere einfache Translationsgitter so ineinandergestellt werden, daß sich das eine in das andere durch eine bloße Translation um einen bestimmten Betrag überführen läßt, wie es z. B. beim raumzentrierten kubischen Gitter der Fall ist, hat man die gegenseitige Entfernung der beiden einfachen Gitter in der auf S. 315 wiedergegebenen Weise zu berücksichtigen. Vor die dreifache Summe

$$\sum e^{-ik(\mathfrak{r}\mathfrak{h})}$$

tritt dann ein Klammerausdruck, der im Falle des raumzentrierten Gitters für die Intensität der Reflexion $(h\,k\,l)$ die Form

$$\psi_1 + \psi_2\, e^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} \qquad (27)$$

oder allgemein

$$\sum_j \psi_j\, e^{2\pi i(h x_j + k y_j + l z_j)} = S_{hkl} \qquad (28)$$

besitzt. Der erste Summand in (27) ist die Beugungsfunktion der Atomart, aus welcher das Gitter besteht, während der zweite dieselbe Beugungsfunktion als Amplitude enthält und ein periodisches Glied besitzt, das die gegenseitige Verschiebung der Gitterenthält: Die Interferenzintensitäten hängen von der gegenseitigen Lage der ineinandergestellten Translationsgitter ab. Man kann daher umgekehrt aus den gemessenen Interferenzintensitäten die Exponenten in dem Klammerausdruck (27) bestimmen. Dies ist der Gedanke, der bei den Parameterbestimmungen aus den Intensitäten verwendet wird.

Wenn man in einem zusammengesetzten Gitter n-Intensitäten von n-Ebenen (hkl) experimentell gemessen hat, erhält man für sie n-Gleichungen von der Form

$$J_{hkl} = P \cdot L \cdot W \cdot F^2 \cdot S_{hkl}^2\,; \qquad (29)$$

in ihnen sind im allgemeinen die Größen $(h\,k\,l)$ und die Faktoren P, L und W bekannt. Wenn man über die Beugungsfunktion F der Atome bestimmte Annahmen macht, so erhält man hierdurch ein System von n-Gleichungen, in denen nurmehr die S_{hkl} wegen der $x_j\, y_j\, z_j$ unbekannt sind. Diese sind aber die Koordinaten der in der Basiszelle befindlichen Atome. Auf ihre Bestimmung hat man es abgesehen; sie lassen sich prinzipiell aus dem System (29) berechnen.

Die transzendente Form dieser Gleichungen gestattet zwar nicht eine explizite Darstellung der Unbekannten als Funktionen der gemessenen Intensitäten und der übrigen in den Gleichungen enthaltenen Faktoren, aber es gelingt doch, wie an einem Beispiel später gezeigt werden soll, durch Probieren Werte für die $x_j\, y_j\, z_j$ zu finden, die alle beobachteten Intensitäten innerhalb der Fehlergrenzen wiedergeben. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn die Zahl der Unbekannten $x_j\, y_j\, z_j$, der sogenannten Parameterwerte nicht zu groß ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es bei Vorhandensein eines einzigen Parameters fast stets gelingt, ihn so zu bestimmen, daß die gefundenen Intensitäten durch diesen und nur durch diesen Wert mit genügender Schärfe wiedergegeben werden, wenn viele und gut durchgeführte Intensitätsmessungen zur Verfügung stehen. Auch bei zwei Parametern ist es häufig möglich, die Unbekannten $x_j\, y_j\, z_j$ aus den Intensitäten so abzuleiten, daß nur ganz bestimmte Wertebereiche von ihnen die gefundenen Verhältnisse richtig wiedergeben, während alle außerhalb dieser Bereiche liegenden Werte so schlechte Übereinstimmung liefern, daß sie experimentell ausgeschlossen erscheinen können. Aber schon bei drei frei wählbaren Größen ist die Anpassungsfähigkeit des Systems (29) so groß, daß es nur unter ganz besonders günstigen Umständen gelingen kann, die Parameterwerte eindeutig aus den Identitäten abzuleiten.

Man muß ja bei solchen Rechnungen immer bedenken, daß infolge der früher erwähnten Umstände die theoretische Wiedergabe der zu erwartenden

Identitäten stets nur eine verhältnismäßig rohe ist. Weder der Lorentzfaktor, noch der Debyefaktor, noch der Atomformfaktor, sind auf Voraussetzungen gegründet, welche die tatsächlichen Verhältnisse sehr gut annähern — man kann daher nicht einmal eine genaue Voraussage der Interferenzintensitäten eines einfachen Translationsgitters durch die erwähnten Faktoren erwarten, demgemäß in einem zusammengesetzten Gitter aus den Intensitäten um so weniger präzise Schlüsse auf die Werte der $x_j\, y_j\, z_j$ ziehen. Das folgende Beispiel möge zeigen, welche Übereinstimmung man in günstigen Fällen bei solchen Rechnungen erwarten kann und mit welcher Übereinstimmung man sich daher bei der Bestimmung von Parameterwerten meist zufrieden geben muß.

Aus der kristallographischen Untersuchung und den Röntgendiagrammen des K_2SnCl_6 ergab sich [106]:

Kubisch holoedrische Kristallklasse O_h; Kantenlänge des Elementarkörpers $a = 9{,}96$; Zahl der Molekeln im Elementarkörper $= 4$; Translationsgruppe Γ_c'; Raumgruppe O_h^5.

Im Elementarkörper der Raumgruppe O_h^5 sind zu lokalisieren: 4 Sn-Ionen, 8 K-Ionen und 24 Cl-Ionen; dies kann auf zwei Arten geschehen:

1. Die 4 Sn-Ionen in der vierzähligen Lage ohne Freiheitsgrad mit den Koordinaten

$$0\,0\,0, \quad {}^1/_2\,{}^1/_2\,0, \quad {}^1/_2\,0\,{}^1/_2, \quad 0\,{}^1/_2\,{}^1/_2$$

und der Eigensymmetrie O_h (Punktlage 33 bz).

Die 8 K-Ionen in der achtzähligen Lage ohne Freiheitsgrad mit den Koordinaten

$${}^1/_4\,{}^1/_4\,{}^1/_4;\ \ {}^1/_4\,{}^3/_4\,{}^3/_4;\ \ {}^3/_4\,{}^1/_4\,{}^3/_4;\ \ {}^3/_4\,{}^3/_4\,{}^1/_4;\ \ {}^3/_4\,{}^3/_4\,{}^3/_4;\ \ {}^3/_4\,{}^1/_4\,{}^1/_4;\ \ {}^1/_4\,{}^3/_4\,{}^1/_4;\ \ {}^1/_4\,{}^1/_4\,{}^3/_4$$

und der Eigensymmetrie T_d (Punktlage [15 rz] fz).

Die 24 Cl-Ionen in der 24 zähligen Lage ohne Freiheitsgrad mit den Koordinaten

1/4	1/4	0	1/4	3/4	0	3/4	1/4	0	3/4	3/4	0
0	1/4	1/4	0	1/4	3/4	0	3/4	1/4	0	3/4	3/4
1/4	0	1/4	3/4	0	1/4	1/4	0	3/4	3/4	0	3/4
1/2	3/4	1/4	1/2	3/4	3/4	1/2	1/4	1/4	1/2	1/4	3/4
3/4	1/2	1/4	1/4	1/2	1/4	3/4	1/2	3/4	1/4	1/2	3/4
3/4	1/4	1/2	3/4	3/4	1/2	1/4	1/4	1/2	1/4	3/4	1/2

und der Eigensymmetrie V_h (Punktlage 142 fz).

Diese Anordnung (A) hat keinen Freiheitsgrad.

2. Die 4 Sn-Ionen und die 8 K-Ionen wie oben; die 24 Cl-Ionen in der 24 zähligen Lage mit einem Freiheitsgrad u und den Koordinaten.

$u\ 0\ 0$;	$u + {}^1/_2,\ {}^1/_2,\ 0$;	$u + {}^1/_2,\ 0,\ {}^1/_2$;	$u,\ {}^1/_2,\ {}^1/_2$;
$\bar{u}\ 0\ 0$;	${}^1/_2 - u,\ {}^1/_2,\ 0$;	${}^1/_2 - u,\ 0,\ {}^1/_2$;	$\bar{u},\ {}^1/_2,\ {}^1/_2$;
$0\ u\ 0$;	${}^1/_2,\ u + {}^1/_2,\ 0$;	${}^1/_2,\ u,\ {}^1/_2$;	$0,\ u + {}^1/_2,\ {}^1/_2$;
$0\ \bar{u}\ 0$;	${}^1/_2,\ {}^1/_2 - u,\ 0$;	${}^1/_2,\ \bar{u},\ {}^1/_2$;	$0,\ {}^1/_2 - u,\ {}^1/_2$;
$0\ 0\ u$;	${}^1/_2,\ {}^1/_2,\ u$;	${}^1/_2,\ 0,\ u + {}^1/_2$;	$0,\ {}^1/_2,\ u + {}^1/_2$;
$0\ 0\ \bar{u}$;	${}^1/_2,\ {}^1/_2,\ \bar{u}$;	${}^1/_2,\ 0,\ {}^1/_2 - u$;	$0,\ {}^1/_2,\ {}^1/_2 - u$;

und der Eigensymmetrie C_{4v} ([218 i] fz).

Diese Anordnung (B) besitzt einen Freiheitsgrad u, der die Lage der Cl-Ionen bestimmt.

Zunächst hat man zu prüfen, ob die einfachere Anordnung A die gefundenen Intensitäten richtig wiedergibt und zu diesem Zweck ihre Strukturamplitude zu berechnen. Die Strukturamplitude lautet durch Einsetzen der obigen Werte für $x_j\, y_j\, z_j$ in Gleichung (29):

$$\left.\begin{aligned} S^{A}_{hkl} = \psi_{Sn}&\left(1 + e^{2\pi i\frac{h+k}{2}} + e^{2\pi i\frac{h+l}{2}} + e^{2\pi i\frac{k+l}{2}}\right) + \\ \psi_K&\left(e^{2\pi i\frac{h+k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+3k+3l}{4}} + e^{2\pi i\frac{3h+k+3l}{4}} + e^{2\pi i\frac{3h+3k+l}{4}}\right. \\ &\left.+ e^{2\pi i\frac{3h+3k+3l}{4}} + e^{2\pi i\frac{3h+k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+3k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+k+3l}{4}}\right) \\ + \psi_{Cl}&\left(e^{2\pi i\frac{h+k}{4}} + e^{2\pi i\frac{k+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{h+l}{4}} + e^{2\pi i\frac{2h+3k+l}{4}} + \dots\right) \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

$$= S_{Sn} + S_K + S_{Cl}. \quad (31)$$

Für die Größen ψ_{Sn}, ψ_K, ψ_{Cl} setzt man in erster Näherung im Anschluß an die THOMSONsche Theorie der Streuung die Elektronenzahlen der Ionen

$$Z_{Sn} = 46 \cdot P$$
$$Z_K = 18 \cdot P$$
$$Z_{Cl} = 18 \cdot P$$

und idealisiert hierdurch die Atome als Z fache Dipole. Nun hat man die Werte für S^{A}_{hkl} für einige wichtige spezielle Ebenen auszurechnen. Hierbei sieht man zunächst, daß für alle Ebenen, die der Bedingung

$$\left.\begin{matrix} h+k \\ h+l \\ k+l \end{matrix}\right\} \text{ gerade}$$

nicht entsprechen, S^{A}_{hkl} Null wird, wie es infolge des Vorliegens von Γ_c' sein muß. Die Anordnung der K- und Cl-Ionen bringt es aber mit sich, daß die beiden Summanden S_K und S_{Cl} auch für alle Ebenen, deren

$$\left.\begin{matrix} h \\ k \\ l \end{matrix}\right\} \text{ ungerade}$$

sind, verschwinden, da zu jedem Koordinatenwert $x\,y\,z$ auch ein Wert $x + {}^1/_2$, $y + {}^1/_2$, $z + {}^1/_2$ vorhanden ist (raumzentrierter Gitterkomplex). Die Intensität solcher Ebenen wird also bloß durch den Beitrag des Summanden S_{Sn} bestimmt, der hierbei $4 Z_{Sn}$ ist; die Intensität solcher Ebenen ist also proportional $(4 Z_{Sn})^2$; ihr Abfall mit steigender Ordnung ist daher vom Lorentzfaktor, Polarisationsfaktor und Wärmefaktor allein abhängig; der letztere ist beim K_2SnCl_6 nicht sehr beträchtlich, so daß die Intensität J_{hkl} für $h\,k\,l$ ungerade bei Laueaufnahmen in erster Näherung durch den Ausdruck

$$J_{hkl} \sim 16\, Z^2_{Sn} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta} \quad (32)$$

gemessen wird, der für kubische Kristalle auch in der Form

$$J_{khl} \sim 16\, Z^2_{Sn} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (33)$$

geschrieben werden kann. Demnach müßte die Intensität der Lauepunkte im wesentlichen durch die Quadratsumme der Indizes gegeben sein. Gefunden wurde qualitativ aus einem Lauediagramm:

$$\left.\begin{array}{lll} (911)\ (h^2+k^2+l^2 = 83) & \text{ist intensiver als} & (731)\ (h^2+k^2+l^2 = 59), \\ (553)\ (h^2+k^2+l^2 = 59) & ,,\quad ,,\quad ,, & (731)\ (h^2+k^2+l^2 = 59), \\ (13, 3, 1)\ (h^2+k^2+l^2 = 179) & ,,\quad ,,\quad ,, & (11, 7, 3)\ (h^2+k^2+l^2 = 179), \\ (973)\ (h^2+k^2+l^2 = 139) & ,,\quad ,,\quad ,, & (11, 3, 1)\ (h^2+k^2+l^2 = 131), \end{array}\right\} \text{(L)}$$

was nicht im Einklang mit den Forderungen von (33) steht. Auch der Temperatureinfluß kann nur die Intensität der höheren Reflexionen herabsetzen, verstärkt also noch den Widerspruch mit der Erfahrung. Daher kann man behaupten: Die gefundenen Intensitätsverhältnisse widersprechen grob qualitativ den aus der Anordnung (A) sich ergebenden Intensitäten; man muß also zur Anordnung (B) übergehen.

Hier sind die Strukturamplituden für die Sn- und K-Ionen die gleichen wie in (30), nur die Strukturamplitude für die Cl-Ionen ist anders und lautet:

$$S_{\mathrm{Cl}}^{\mathrm{B}} = 18\left(e^{2\pi i u h} + e^{-2\pi i u h} + e^{2\pi i u k} + e^{-2\pi i u k} + e^{2\pi i u l} + e^{-2\pi i u l} + \cdots\right).$$

In diesem Ausdruck läßt sich zu jedem Glied e^{x} ein korrespondierendes Glied e^{-x} finden[1]), so daß man je 2 Glieder zu einem cos vereinigen kann:

$$S_{\mathrm{Cl}}^{\mathrm{B}} = 36\,(\cos 2\pi\, h\, u + \mathrm{cor}\, 2\pi\, k\, u + \cos 2\pi\, l\, u + \ldots)\,. \tag{34}$$

Aus monochromatischen Drehkristallaufnahmen ergaben sich als besonders charakteristiche Intensitätserscheinungen die Befunde

$$\left.\begin{array}{l} J_{440} > J_{220}\,, \\ J_{444} \gg J_{333}\,. \end{array}\right\} \tag{35}$$

Die Strukturamplitude einer Ebene $(h\,k\,l)$ in der Anordnung B, die man erhält, wenn man zu den ersten zwei Summanden von (31) den Ausdruck (34) hinzufügt, ist wegen letzterem eine Funktion von u; die Amplituden für die vier Ebenen (440), (220), (444), (333) sind als Funktionen von u in Fig. 314 gezeichnet; man sieht, daß es gewisse Bereiche von u gibt, für welche die experimentell gefundenen Beziehungen (35) gleichzeitig erfüllt sind. Sie sind durch dicke Striche am unteren Rande der Figur angedeutet; für u bleibt hierdurch nur ein Spielraum von 0,19 bis 0,28. Zur weiteren Einschränkung ziehen wir die aus dem Lauediagramm entnommenen Intensitätsbeziehungen (L) heran und tragen zunächst wiederum die Amplituden der sieben dort erwähnten Ebenen in dem zulässigen Bereich

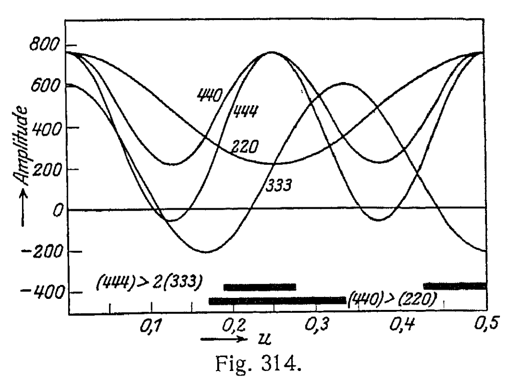


Fig. 314.
Strukturamplituden der Ebenen (440), (444), (220), (333) für die Anordnung B als Funktionen von u (nach R. DICKINSON).

$$0{,}19 < u < 0{,}28 \tag{36}$$

als Funktionen von u auf (Fig. 315). Aus ihr folgt wegen $J_{911} > J_{731}$, daß u jedenfalls links von $u = 0{,}25$ liegen muß, andererseits wegen des Befundes $(11, 7, 3) < (13, 3, 1)$ rechts von 0,21. Hierdurch ist der Wert von u auf

$$0{,}21 < u < 0{,}25 \tag{37}$$

eingeschränkt. Nun gibt es andere Interferenzen, die zeigen, daß u jedenfalls dem Wert 0,25 sehr nahe liegen muß, so daß man als Ergebnis der quantitativen Diskussion hineinstellen kann:

Von den zwei kristallographisch möglichen Anordnungen in O_h^5 ist die parameterfreie Anordnung A mit den gefundenen Intensitäten in deutlichem Widerspruch. In der Anordnung B, die einen Freiheitsgrad für die Cl-Ionen besitzt, gibt es für diesen einen Bereich

$$0{,}24 < u < 0{,}25\,,$$

[1]) Dies ist immer bei zentrosymmetrischer Punktanordnung der Fall.

in dem alle beobachteten Intensitäten innerhalb der Fehlergrenzen richtig wiedergegeben werden.

Mit derartigen Aussagen sind die aus den experimentellen Daten von Röntgendiagrammen nach dem heutigen Stand der Dinge zu ziehenden Folgerungen bezüglich der Atomlagen erschöpft.

Zu den bisher besprochenen Umständen, die die Intensität der Kristallreflexionen beeinflussen und hauptsächlich in dem physikalischen Vorgang der Gitterbeugung begründet sind, gesellt sich noch eine andere, die durch eine Eigenschaft der Röntgenstrahlen selbst bedingt ist: der Comptoneffekt. Wie schon auf S. 116 erwähnt, setzt sich die gestreute Strahlung aus einem Anteil von unveränderter Wellenlänge und aus einem Anteil von etwas verschobenen Frequenzen zusammen.[1]) Der letztere rührt von der quantenmäßigen Zerstreuung an einzelnen freien Elektronen her, er wird um so größer, je größer die von der Strahlung auf die Elektronen übertragene Energie ist, und je schwächer die Elektronen in den Atomen gebunden sind. Versuche haben gezeigt, daß diese Anteile der gestreuten Strahlung über den ganzen Bereich des Azimuts gleichmäßig verteilt und

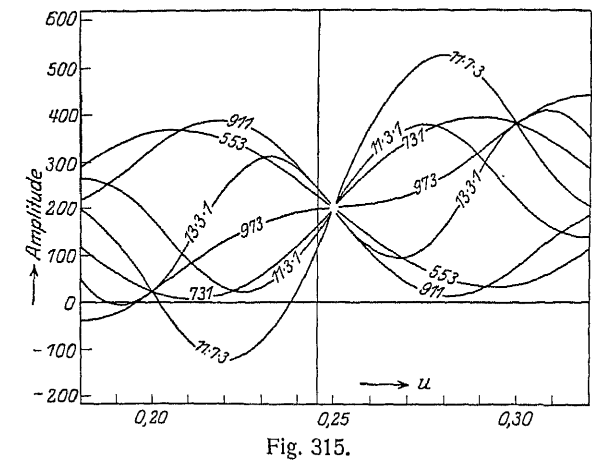


Fig. 315.
Strukturamplituden mehrerer Ebenen der Anordnung B als Funktionen von u (nach R. DICKINSON).

nirgends zu scharfen Interferenzmaximis zusammengezogen ist [107], daß ferner bei leichten Elementen, z. B. bei Lithium oder Bor, bereits bei über 100° Ablenkung bei der Streuung von Molybdänstrahlung ($\lambda = 0{,}708$) die unverschobene Linie, also der klassisch gestreute Anteil der Strahlung neben dem quantenmäßigen fast nicht in Betracht kommt. Unter solchen Verhältnissen findet also keine interferenzfähige Streuung mehr statt und es können auch keine Kristallreflexionen auftreten: alle quantenmäßig gestreute Intensität geht für die Kristallinterferenzen verloren.

Da man nun weiß, daß unter größeren Winkeln bei Verwendung kurzwelliger Strahlung die Comptonintensität bereits beträchtlich die klassisch gestreute überwiegt, muß man erwarten, daß mit steigenden Winkeln eine Schwächung der Interferenzintensitäten eintreten muß. Um diesen Einfluß quantitativ erfassen zu können, müßte man wissen, wie sich unter gegebenen Verhältnissen (gegebene Wellenlänge des Primärstrahles, gegebene Ordnungszahl des Streustrahlers und gegebener Ablenkungswinkel) die gestreute Inten-

[1]) Wenn man die Elektronenbewegung in den Atomen und den durch sie hervorgerufenen Dopplereffekt berücksichtigt, ergibt die Rechuung auch noch andere Frequenzen, allerdings von sehr geringer Intensität, in der gestreuten Strahlung. Experimentell gefunden wurden sie noch nicht. Vgl. Note 4 zum II. Abschnitt.

sität auf quantenmäßig und klassisch gestreute Strahlung aufteilt. Dieser Zusammenhang ist aber noch nicht so weit bekannt, daß man die Verhältnisse quantitativ übersehen könnte, man weiß nur, daß mit abnehmender Wellenlänge, abnehmender Ordnungszahl und zunehmendem Ablenkungswinkel die Comptonstrahlung zunimmt und kann daher qualitativ voraussehen, in welchen Fällen sich dieser Einfluß besonders stark bemerkbar machen wird.

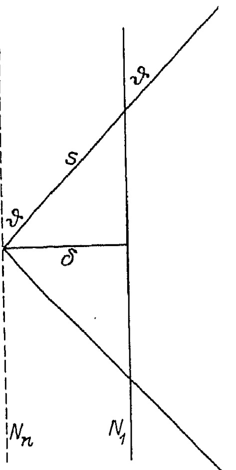


Fig. 316.
Einfluß der Absorption auf die reflektierte Intensität bei Spiegelung an einer Netzebene.

Neben den bisher aufgezählten Einflüssen kommen auch noch andere Verhältnisse in Betracht, die bei der quantitativen Intensitätsdiskussion berücksichtigt werden müssen. Bei der Durchstrahlung von Kristallen, die schwere Atome enthalten, kann die Massenabsorption der Strahlung unter Umständen sehr wesentlich die Intensitäten mitbestimmen. Bei Berechnung ihres Einflusses muß man den vorliegenden geometrischen Verhältnissen Rechnung tragen.

A. Bei der Reflexion monochromatischer Strahlung an einer Kristallfläche sind die geometrischen Verhältnisse in Fig. 316 gezeichnet. Die Größe der Absorption ist von der Länge des im Kristall zurückzulegenden Weges $2s$ abhängig. Der Weg, der zurückgelegt werden muß, damit der Primärstrahl eine bestimmte, in der Tiefe δ liegende Netzebene erreicht, ist aber unter verschiedenen Winkeln ϑ verschieden, so daß die verschiedenen Ordnungen einer Reflexion $(h k l)$ verschieden beeinflußt werden. Man sieht aus der Fig. 316, daß man die Intensitäten mit dem Faktor

$$e^{-\frac{\mu}{\varrho} 2s \varrho} = e^{-\frac{2\mu\delta}{\cos\vartheta}} \tag{38}$$

zu multiplizieren hat, um diesem Einfluß Rechnung zu tragen. Da sich von Reflexion zu Reflexion nur ϑ wesentlich ändert, hat man die Intensitäten durch $e^{-k\frac{1}{\cos\vartheta}}$ aufeinander umzurechnen.

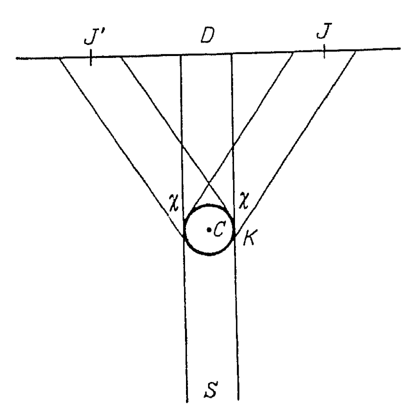


Fig. 317.
Reflexion an einem zylindrischen Stäbchen bei ganz „durchsichtigem" Material.

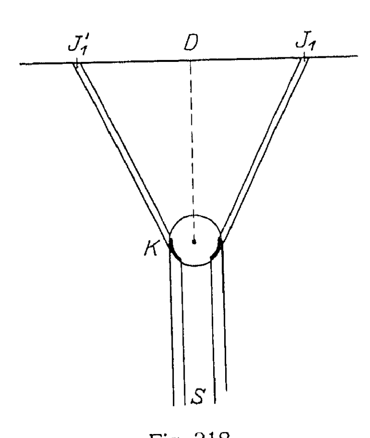


Fig. 318.
Reflexion im Falle eines „undurchsichtigen" Stäbchens.

B. Bei Pulveraufnahmen hat die Absorption im Präparat unter Umständen nicht nur auf die Intensität, sondern auch auf die Lage des Interferenzmaximums Einfluß. In Fig. 317 ist das zylindrisch gedachte Stäbchen in der Auf-

sicht durch den Kreis K mit dem Radius ϱ wiedergegeben. Es wird aus der Richtung S mit einem parallelen Röntgenstrahlbündel beleuchtet. Wenn die Substanz für die Strahlung vollkommen durchlässig ist, gelangen die Schwerpunkte der beiden unter den Winkeln χ abgelenkten Strahlen an die Stellen J und J', da sich bei der Reflexion das Präparat in seiner ganzen Breite abbildet und bei der Auswertung die Mitte der Reflexionen vermessen wird. Wenn die Substanz für Röntgenstrahlen ganz undurchsichtig ist, findet die Reflexion so statt, wie es in Fig. 318 gezeichnet ist. Die Breite des Interferenzkreises nimmt ab, da nicht mehr das ganze Präparat, sondern ein kleiner Teil seiner Oberfläche bei der Reflexion zur Wirkung kommen kann. Die Mitten der abgelenkten Bündel liegen jetzt bei J_1 und bei J_1'; ihre Entfernung auf der Platte ist größer als vorher: durch die Absorption im Präparat wird also auch die Lage der Interferenz beeinflußt. Meist wird die untersuchte Substanz eine Mittel-

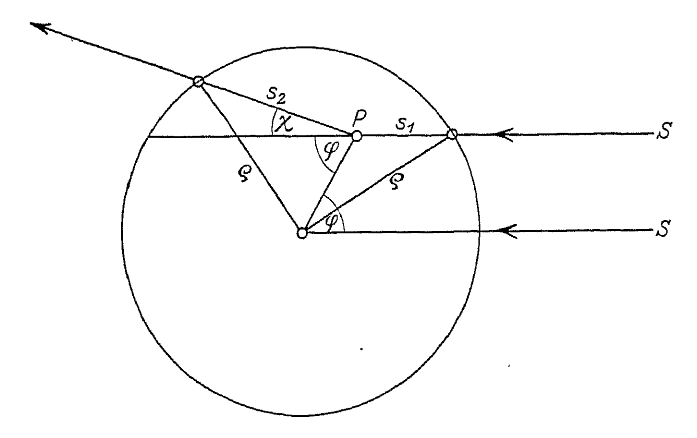


Fig. 319.
Schematische Figur zur Berechnung der Absorption im Präparat bei Pulveraufnahmen.

stellung zwischen den eben besprochenen extremen Fällen einnehmen, die durch die Größe des Absorptionskoeffizienten $\frac{\mu}{\varrho}$ definiert ist. Im Falle sehr starker Absorption ist die lineare Verschiebung v des Interferenzschwerpunktes auf einem Film mit dem Radius ϱ des Stäbchens in erster Näherung durch

$$v = \varrho \cos 2\vartheta \tag{39}$$

verknüpft; diesen Betrag hat man von der gemessenen Entfernung der beiden symmetrisch gelegenen Interferenzpunkte abzuziehen, um die wahre Entfernung zu erhalten [108].

Will man den Absorptionskoeffizienten explizit mit berücksichtigen, so hat man folgende Überlegungen anzustellen. Ein beliebig herausgegriffener Punkt P des Präparates (Fig. 319) wird von einer Primärstrahlung getroffen, deren Intensität bereits durch Absorption abgenommen hat und zwar um dem Faktor $e^{-\frac{\mu}{\varrho} s_1}$, wenn s_1 den Weg des Primärstrahles durch das Präparat bis zum Punkte P bedeutet. In P findet der Reflexionsvorgang in die Richtung χ statt. Der reflektierte Strahl hat wiederum einen gewissen Weg s_2 im Präparat zurückzulegen und wird dabei um den Faktor $e^{-\frac{\mu}{\varrho} s_2}$ geschwächt, so daß im ganzen für die im Punkte P nach $\chi = 2\vartheta$ gestreute Strahlung ein Intensitätsverlust von

$$e^{-\frac{\mu}{\varrho}(s_1 + s_2)} \tag{40}$$

durch Absorption sich ergibt. Nun kann man mehrere Fragen stellen:

1. In jeder Richtung χ besitzt die Projektion des zylindrischen Stäbchens dieselbe Breite 2ϱ. Dies gilt allerdings nur, wenn die reflektierenden Kriställchen groß genug sind, um gegen die Stäbchenbreite schmale Interferenzen zu liefern, was im allgemeinen der Fall sein wird. Nur bei sehr feinen Pulvern ist zu berücksichtigen, daß das Auflösungsvermögen der bestrahlten Gitterbereiche so klein sein kann, daß die Breite der von ihm erzeugten Interferenzerscheinung mit der Breite des Präparates vergleichbar wird. Wenn dies aber nicht der Fall ist, sind bei parallelen Primärstrahlen und zylindrischem Präparat alle Interferenzkreise gleich breit.

Man kann nun fragen, wie verteilt sich die Intensität über die Breite 2ϱ des Interferenzkreises? Wenn die Substanz für Röntgenstrahlen ganz durchsichtig ist, erhält man offenbar die in Fig. 320 gezeichnete Intensitätsverteilung innerhalb des Interferenzkreises, denn die Intensität an einer bestimmten Stelle S_1 der Projektion des Präparates ist dann einfach proportional der Zahl der Kriställchen, die von dieser Stelle aus gesehen im Präparat hintereinander liegen, eine Zahl, die man einfach durch Auftragen der Sehnen, die zu den einzelnen Punkten des Kreises gehören, erhält. Man sieht, daß die Intensitätsverteilung im Interferenzkreis symmetrisch und vom Winkel 2ϑ unabhängig ist.

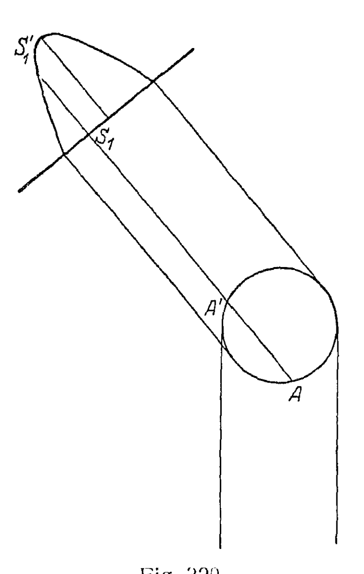


Fig. 320. Intensitätsverteilung im Interferenzring.

Wenn das Präparat absorbiert, ist die Breite der Interferenzkreise wiederum von der Richtung χ unabhängig, aber die Intensitätsverteilung innerhalb dieser Breite nicht mehr. Um sie zu erhalten, hat man folgende Rechnung anzustellen. An eine bestimmte Stelle S_1 (Fig. 320) reflektieren wieder alle Kriställchen, die zwischen A und A' liegen; die von jedem einzelnen ausgehende Intensität ist mit einem bestimmten Absorptionsfaktor $e^{-\frac{\mu}{\varrho}(s_1+s_2)}$ zu multiplizieren. Die gesamte in S_1 zur Wirkung kommende Intensität ist also:

$$J_{S_1} = J_0 \int_A^{A'} e^{-\frac{\mu}{\varrho}(s_1+s_2)}\, d s . \tag{41}$$

Hierbei ist die Integration zu erstrecken über die ganze Sehne $A\,A'$. Ein ähnliches Integral gilt für jeden beliebigen Punkt der Interferenzbreite. Die hier vorkommenden Integrale, auf deren Diskussion nicht näher eingegangen sei, lassen sich nicht in geschlossenen Formen darstellen, sie bewirken, daß der Intensitätsverlauf im Inneren des Interferenzkreises nicht mehr symmetrisch ist, er ist auch vom Winkel χ nicht mehr unabhängig.

2. Man kann auch fragen: Wie wird die gesamte in die Interferenzrichtung χ abgelenkte Intensität durch die Absorption im Präparat beeinflußt. Hier frägt man nach der Fläche der Intensitätsverteilungskurve in der Richtung χ. Um sie zu erhalten, haben wir die vom beliebig herausgegriffenen Punkt P reflektierte Intensität zu berechnen. Sie ist im Hinblick auf die Absorption

$$\left.\begin{aligned} J_P &= J_0\, e^{-\frac{\mu}{\varrho}(s_1+s_2)} \\ &= J_0\, e^{-\frac{\mu}{\varrho}\left[r\cos\varphi+\sqrt{\varrho^2-r^2\sin^2\varphi}+r\cos(\varphi-\chi)+\sqrt{\varrho^2-r^2\sin^2(\varphi-\chi)}\right]} . \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Diesen Ausdruck hat man über alle Punkte P im Querschnitt zu integrieren. Man kommt hierbei auf Integrale, die sich ebenfalls nicht geschlossen auswerten

lassen; sie sind Funktionen der beiden Parameter $\frac{\mu}{\varrho}$ und $2\vartheta = \chi$ und geben, als Funktion des letzteren aufgefaßt, an, wie der Intensitätsverlauf der verschiedenen Reflexionen mit steigenden Ablenkungswinkeln von der Absorption abhängt. Wenn man diesen Einfluß quantitativ berücksichtigen will, ist es praktisch, statt zylindrischem Querschnitt quadratischen Querschnitt zu wählen. Die Integrale nehmen dann eine einfache Form an und lassen sich elementar auswerten. Die Breite der Interferenzkreise ist hier vom Winkel allerdings nicht mehr unabhängig, da sich das quadratische Stäbchen in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Breite projiziert; die gesamte in eine Interferenzrichtung abgelenkte Intensität nimmt aber unter diesen Umständen die einfachere Form an [109].

Dies sind Möglichkeiten, auf rechnerischem Wege den Einfluß der Absorption auf die Lage und die Intensität der Interferenzen bei Pulveraufnahmen zu berücksichtigen. Man kann es aber auch experimentell tun, ein Vorgehen, das häufig rascher und sicherer zum Ziele führt. Um einen Einfluß auf die Lage auszuschließen, mischt man dem zu untersuchenden Präparat eine bekannte Substanz, z. B. NaCl, bei und nimmt beide Substanzen gemeinsam auf. Die Reflexion beider Kristalle wird in gleicher Weise durch die Massenabsorption, die sich jetzt aus den Absorptionskoeffizienten beider Substanzen zusammensetzt, beeinflußt werden. Wenn man die wahre Lage χ eines unter dem Winkel χ_1 gemessenen Interferenzkreises der unbekannten Substanz erfahren will, suche man sich eine Interferenzlinie des NaCl, die möglichst nahe gelegen ist und mißt ihren Ablenkungswinkel. Er sei χ^* und wird infolge der Absorption nicht mit dem aus dem bekannten Gitter des Kochsalzes folgenden Winkel χ' zusammenfallen. Man korrigiert nun durch einen Faktor $\alpha = \frac{\chi'}{\chi^*}$ den für die Kochsalzinterferenz gemessenen Winkel χ^* auf seinen richtigen Wert. Mit demselben Faktor α hat man dann den gemessenen Winkel χ_1 der unbekannten Reflexion zu multiplizieren, um den wahren Ablenkungswinkel χ dieser Interferenz zu erhalten. Will man den Einfluß der Absorption auf die Intensitäten ausschalten, so kann man die vorliegende Substanz stark mit einem nicht reflektierten Medium, etwa mit Kollodium verdünnen, bis der „mittlere Absorptionskoeffizient" des entstehenden Stäbchens so klein ist, daß er nicht mehr in Frage kommt.

Bei Laueaufnahmen läßt sich die Absorption im Präparat ebenfalls sehr einfach berechnen; man muß nur die in die betreffenden Punkte reflektierten Wellenlängen und die Absorptionskoeffizienten in der untersuchten Substanz kennen. Neben der Absorption im Präparat kommt bei Verwendung von weißem Licht auch die verschiedene Absorption der verschiedenen Wellenlängen in der Platte als die Intensität beeinflussend hinzu. Alle Frequenzen, die kurzwelliger sind, als die K-Absorptionskante des Silbers, werden sehr stark von der photographischen Platte absorbiert, während die Frequenzen, die weicher sind als diese Kante, aber härter als die Bromkante, nur von den Bromatomen durch Anregung der K-Serie absorbiert werden können. Endlich kommen Frequenzen, die weicher sind, als die Bromkante gegenüber den anderen nur recht wenig zur Geltung. Bei der Diskussion der Intensitäten eines Lauediagrammes hat man daher immer die auftretende Intensität einzuteilen in drei Gruppen:

1. in solche, deren Frequenz höher ist bei beiden Absorptionsfrequenzen der Platte,
2. in solche, deren Frequenz zwischen den beiden Absorptionsfrequenzen liegen und
3. in solche, deren Frequenz geringer ist als beide Absorptionsfrequenzen,

und hat unter Verwendung der Absorptionskoeffizienten der Platte die Intensität der verschiedenen Gruppen aufeinander umzurechnen. Es liegt auf der Hand,

daß dies nur in recht beschränktem Maße quantitativ möglich ist, und daß daher stets nur die Intensitäten von Punkten miteinander quantitativ verglichen werden können, deren Frequenzen nahe beisammen liegen.

Bei Drehdiagrammen ist zu berücksichtigen, daß bei der Drehung eines Kristalls um eine Achse $[u\,v\,w[$ die Winkelgeschwindigkeit der Ebenennormalen, die der Zone $[u\,v\,w]$ angehören, am größten ist und abnimmt, je kleiner der Winkel wird, den die Normalen der reflektierenden Ebenen mit der Drehachse einschließen. Die am Äquator liegenden Netzebenen befinden sich also die kürzeste Zeit im reflexionsfähigen Bereich, während die Ebenen auf den Schichtlinien um so länger in reflexionsfähiger Stellung verweilen, je weiter sie vom Äquator entfernt sind. Man kann diesen Unterschied ausgleichen, wenn man die Intensitäten mit Hilfe des Faktors

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin\mu}{\sin\chi}\right)^2}} \tag{43}$$

auf gleiche Belichtungszeiten umrechnet [110].

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß die Intensität, die in eine bestimmte Reflexion gelangt, von mehreren Faktoren abhängt, die zum Teil scharf, zum Teil nur angenähert erfaßt werden können und je nach der gewählten experimentellen Anordnung verschieden sind; hierbei wurde die elementare Theorie der Kristallinterferenzen zugrunde gelegt, welche die Brechung und Extinktion des Primärstrahles vernachlässigt.

Die Verwendung dieser elementaren Theorie ist physikalisch dann gerechtfertigt, wenn die reflektierenden Kriställchen so klein sind, daß eine Extinktion des Primärstrahles in ihnen nicht in Betracht kommt. Wie die ausführliche Theorie zeigt, ist aber oft schon bei sehr kleinen Eindringungstiefen (von 10^{-3} bis 10^{-5} cm) die Extinktion sehr beträchtlich, so daß die obigen Gleichungen überhaupt nur für sehr feine Kristallpulver gelten würden und bei allen Experimenten mit makroskopischen Kristallen versagen müßten. Hier kommt der schon mehrfach erwähnte Umstand zu Hilfe, daß die meisten natürlichen und künstlichen Kristalle M o s a i k k r i s t a l l e sind [111]. Wenn die Größe der Mosaikteilchen unter die Extinktionstiefe sinkt, ist man berechtigt, die bisher abgeleiteten Formeln für die Intensität zu verwenden. Man hat sich also bei der Untersuchung einer neuen Kristallart stets zu überzeugen, wie weit der Kristall Mosaikstruktur besitzt, wenn man die quantitative Diskussion der Intensitäten durchführen will.

Ob ein Kristall Mosaikstruktur besitzt oder nicht, läßt sich sehr einfach in folgender Weise prüfen. Man bestrahlt ihn mit einem divergenten monochromatischen Röntgenstrahlbündel. Bildet das ganze Gitter einen einheitlichen Bereich, dann ist nach der dynamischen Theorie der Kristallinterferenzen die Winkelbreite des reflektierten Strahles von der Größenordnung weniger Sekunden. Wenn man nun diesen Strahl das eine Mal ganz nahe und das andere Mal in größerer Entfernung auf eine Platte bringt, kann man aus der Verbreiterung und dem Abstand der beiden Platten die Winkelbreite des reflektierenden Lichtes recht genau messen. Wenn sie mit der theoretischen Breite von wenigen Sekunden übereinstimmt, dann ist der Kristall „ideal". Besteht er aber aus vielen kleinen gegeneinander etwas verschobenen Gitterblöcken, so ist auch die Breite des von ihm reflektierten monochromatischen Röntgenlichtes davon abhängig, wie exakt die einzelnen Gitterteilchen miteinander verwachsen sind; sie ist dann in den meisten Fällen erheblich größer als beim idealen Kristall. Die Figg. 321 und 322 mögen davon ein Beispiel geben; Fig. 321 zeigt das auf diese Weise an einem idealen Diamanten reflektierte Rh-Kα-Dublett; die beiden Linien sind trotz der großen Entfernung Platte-Kristall außerordentlich scharf. Ihre Winkelbreite beträgt etwa 12 Sekunden.

Die Fig. 322 zeigt die Reflexion an einem anderen Diamanten. Man sieht, daß sie außerordentlich verschwommen ist: der Diamant besteht aus vielen kleinen gegeneinander verdrehten Gitterblöcken, die Winkel bis zu 10 Minuten miteinander einschließen; er ist ein typisches Mosaikkristall.

Die Tatsache, daß makroskopische Kristalle keine einheitlichen Gitter darstellen, kann man häufig bereits durch mikroskopische Beobachtung feststellen. Nur ganz blanke, ebene Flächen, die auch unter den stärksten Vergrößerungen keine Inhomogenitäten zeigen, reflektieren in der Regel eine monochromatische Strahlung mit der theoretisch geforderten Divergenz. Alle Kristalle, an denen man Schlieren oder Verwerfungen bereits mikroskopisch beobachten kann, können mit beträchtlicher Sicherheit von vornherein als Mosaikkristalle angesprochen werden.

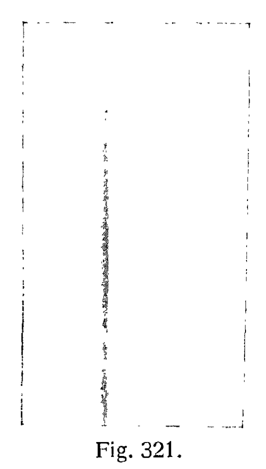


Fig. 321.
Reflexion des Rh-Kα-Dubletts an einem idealen Diamanten.
Aufgenommen in 8 m Entfernung.



Fig. 322.
Reflexion des Rh-Kα-Dubletts an einem nichtidealen Diamanten.

Wenn man sich davon überzeugt hat, daß der zu untersuchende Kristall genügend feine Mosaikstruktur besitzt, kann man erwarten, mit Hilfe der Gleichungen dieses Abschnittes die Intensitäten der Interferenzstrahlen richtig wiederzugeben. Ein Kriterium für die Feinheit des Mosaikkristalls ist die Homogenität der in Fig. 322 wiedergegebenen Schwärzung. Die Erfahrung hat gezeigt, daß in den meisten Fällen das Mosaik so fein ist, daß die Extinktionstiefe die Mosaikgrösse überwiegt. Nur Kriställchen, die besonders gut ausgebildet sind, verlangen eine Berücksichtigung der Extinktion bei der Berechnung der Intensitäten; hierbei muß man die Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen heranziehen.

Es ist schon erwähnt worden, daß die bisher bei der Berechnung der Intensitäten zugrunde gelegten Voraussetzungen, insofern nicht zutreffen, als angenommen wurde, daß die Dipole des beugenden Gitters alle nur unter dem Einfluß der Primärwelle schwingen und alle von ihr in gleicher Weise erregt werden. Das ist aber in Wirklichkeit gar nicht der Fall. Wenn nämlich eine ebene Welle aus einer Richtung $\mathfrak{s}_0$ auf ein Gitter auffällt, so wird zunächst die erste Netzebene der schwingungsfähigen Dipole angeregt werden. Wenn diese Dipole vor der Bestrahlung eine bestimmte Eigenfrequenz ν_0 besaßen, so werden sie unter dem Einfluß der erregenden Welle nunmehr in einen Schwingungszustand geraten, den man als erzwungene Schwingung bezeichnet. Zu seiner vollständigen Beschreibung sind mehrere Angaben notwendig.

1. Die Frequenz der erzwungenen Schwingung ist mit der Frequenz ν der erregenden Welle übereinstimmend, wenn man so lange gewartet hat, daß durch die natürliche Dämpfung der Dipole die ihrer Eigenfrequenz entsprechende Schwingung völlig abgeklungen ist: ein durch Reibung gedämpftes Pendel nimmt bei äußerer periodischer Anregung nach einer gewissen Zeit einen Schwingungszustand an, dessen Frequenz praktisch mit der erregenden Frequenz identisch ist. Diese einfache Folgerung, daß die erzwungene Schwingung reine Sinusform besitzt und dieselbe Frequenz hat wie die einfallende Welle, trifft nur zu, wenn man die Dipole als lineare Oszillatoren behandelt und voraussetzt, daß sie im Raume ruhen. Läßt man diese Idealisierung fallen und denkt sich das Atom in zweiter Näherung durch einen unharmonischen Oszillator ersetzt, so hat man einen Schwingungszustand zu erwarten, der komplizierterer Natur ist und dessen Ausstrahlung man durch Fourieranalyse so zerlegen kann, daß neben einer Welle von der Frequenz ν noch Kombinationstöne mit den Frequenzen $\nu + \nu_0$, $\nu - \nu_0$, $\nu + 2\nu$ usw. auftreten[1]):

$$A_0 \cos \nu t + A_1 \cos [(\nu + \nu_0) t + \varphi_1] + \ldots \tag{44}$$

2. Die Phase χ der Dipolschwingungen hängt mit der Phase der erregenden Schwingung zusammen: sie ist mit ihr kohärent, ein wenig gegen sie verschoben und gegeben durch:

$$\cos \chi = \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\sqrt{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2}}; \quad \sin \chi = - \frac{\nu \nu'}{\sqrt{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu'^2 \nu^2}} \ldots \tag{45}$$

ν' mißt hierbei die Dämpfung des Oszillators und ist nach der klassischen Elektrodynamik

$$\nu' = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m c^3} \nu^2 \ldots \tag{46}$$

3. Die Amplitude der Dipolbewegung ist durch

$$E = \frac{e}{m} \mathfrak{E}_0 \frac{1}{\sqrt{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2}} \ldots \tag{47}$$

gegeben [112].

4. Die Schwingungsrichtung der Dipolbewegung stimmt mit der Schwingungsrichtung der einfallenden Welle überein, wenn die Dipole isotrop sind. Experimente haben gezeigt, daß man die in den Atomen gebundenen schwingungsfähigen Elektronen bezüglich der Zerstreuung von Röntgenstrahlen auch bei den schwersten Elementen als isotrop gebunden ansehen kann und daß die beobachteten Abweichungen von der vollständigen Polarisation der gestreuten Strahlung auf dem Vorhandensein unpolarisierter Fluoreszenzstrahlung beruhen [113].

Durch die Angabe von Frequenz, Phase, Amplitude und Polarisation ist der Schwingungszustand der angeregten Dipole vollständig gegeben und mit ihm auch das von den schwingenden Dipolen erregte „sekundäre Feld", das durch Überlagerung der von den einzelnen Dipolen ausgehenden sekundären Kugelwellen erhalten wird. Es ist die Ursache für zwei Erscheinungen: für die Schwächung des Primärstrahles und für die Zerstreuung der Primärenergie.

---

[1]) In die Argumente der periodischen Funktion gehen auch die Phasen φ der Oszillatoren ein. In dem von einem Kristallgitter gestreuten Licht wären also die Phasen der Kombinationstöne auch noch von den Phasen der den einzelnen Atomen zugeordneten Oszillatoren (also von dem „Bewegungszustand" der einzelnen Elektronen) abhängig. Wenn diese Phasen voneinander völlig unabhängig sind, hat man zu erwarten, daß die Kombinationsfrequenzen nicht in Interferenzrichtungen zusammengezogen sind. Bestehen aber gewisse Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Atomen bezüglich ihrer Elektronbewegungen, so werden auch die Kombinationsfrequenzen in gewisse Richtungen durch Interferenz verstärkt.

Mißt man nämlich in einem Punkte P vor der ersten Netzebene und in einem anderen Punkte P', der genügend weit dahinter liegt, die in der Richtung des Primärstrahles durch die Flächeneinheit pro Sekunde hindurchtretende Energie, so wird man finden, daß sie im Punkte P' kleiner geworden ist, da die in der Phase gegen die Primärwelle verschobenen sekundären Kugelwellen mit der ersteren interferieren und sie hierdurch schwächen: Absorption des Primärstrahles durch Zerstreuung. Mißt man andererseits die Energie, welche durch die Flächeneinheit in einer seitlichen Richtung pro Sekunde hindurchströmt ohne und mit den streuenden Dipolen, so findet man, daß sie beim Vorhandensein der streuenden Dipole größer geworden ist: durch die Dipole wird das Licht seitlich zerstreut.

Hierbei findet man, daß die Phase τ dieses Feldes, das aus dem Zusammenfließen der sekundären Kugelwellen entsteht, um

$$\tau = \chi - \frac{\pi}{2}$$

hinter der Phase des Primärlichtes zurückbleibt.

Um diese Vorgänge der Absorption und Zerstreuung quantitativ zu erfassen, muß man vom Schwingungszustand der Dipole zu dem durch diesen Schwingungszustand hervorgerufenen sekundären elektromagnetischen Feld übergehen. Bei einem einzigen Dipol ist dieses stets durch eine einfache Kugelwelle gegeben, im Gitter ist die Superposition aller sekundären Kugelwellen durchzuführen, um zum sekundären Feld zu gelangen.

Es hat sich bei der Entwicklung der Theorie als zweckmäßig erwiesen, die Frage nach dem Zusammenhang zwischen einer bestimmten Dipolbewegung und dem von ihr erzeugten sekundären Feld ganz von der Frage loszulösen, wie die Dipolbewegung zustande gekommen ist, und sich ganz allgemein zu fragen: wenn man in einem gegebenen Gitter eine bestimmte Dipolbewegung annimmt, zu welchem sekundären Feld führt sie und welche Rückwirkung übt dieses Feld auf die Dipolbewegung aus [114]?

Die zu erwartenden Verhältnisse seien zunächst an einem einfachen Beispiel erläutert: Auf einer Wasseroberfläche mögen sich schwingungsfähige Gebilde (z. B. Korke) in gitterförmiger Verteilung befinden; sie seien irgendwie elastisch an ihre Ruhelage gebunden (z. B. durch elastische Schnüre am Grund festgehalten) und spielen die Rolle der Dipole, während das Wasser das die Dipole umgebende elektromagnetische Feld vertreten soll. Wir stellen nun einen bestimmten Schwingungszustand der Dipole dadurch her, daß wir sie der Reihe nach von oben nach unten drücken und dann wieder loslassen. Wenn man dies in geeigneter Weise macht, läßt sich erreichen, daß in einem bestimmten Moment (zur Zeit $t = 0$) die Korken solche Lagen haben, daß man sie durch eine Sinuslinie wiedergeben kann. Sie repräsentieren dann eine ebene Welle von bestimmter Wellenlänge, Amplitude und Polarisation. Läßt man die Korken nun plötzlich los, so wird jeder einzelne seiner Ruhelage zustreben, eine gewisse Bewegung — die Dipolbewegung[1]) — ausführen und im Wasser eine sekundäre Ringwelle erzeugen. Die von einem bestimmten Korken A erzeugte Ringwelle breitet sich über die Wasseroberfläche aus, trifft die anderen schwingenden Punkte und regt sie wiederum zu Tertiärschwingungen an. Jeder einzelne Kork bewegt sich also unter dem Einfluß der von allen anderen Korken herrührenden elementaren Ringwellen: das sekundäre Feld, welches durch Überlagerung aller sekundären Elementarwellen entsteht — elementares Interferenzfeld — übt eine bestimmte Rückwirkung auf die Dipolbewegung

---

[1]) Die „Bewegung" der Dipole besteht natürlich nicht in einer zeitlichen Änderung ihrer Lage ($x\,y\,z$), sondern in einer zeitlichen Änderung ihres elektrischen Momentes.

aus. Diese Rückwirkung läßt sich berechnen, wenn man die gegenseitige Entfernung der Korke und die Art der sie verbindenden Kräfte kennt; sie ist im dreidimensionalen Fall abhängig von der Geometrie des Gitters und von der Verknüpfung zwischen Dipolbewegung und sekundärem Feld, also durch die klassische Elektrodynamik gegeben. Setzt man das Gitter als bekannt voraus, so kann man berechnen, welches Potential P eine bestimmte probeweise angesetzte Dipolbewegung in einem bestimmten Punkt des Gitters erzeugt. Aus ihm läßt sich die Kraft $\mathfrak{K}$ bestimmen, die auf eine an dieser Stelle befindliche Ladung ausgeübt wird. *Die Rückwirkung des durch die angenommene Dipolbewegung erzeugten Feldes auf die Dipole ist durch diese Kraft gegeben*, sie ist im allgemeinen eine periodische Funktion der Zeit und wird ihrerseits den Dipol wiederum zu Schwingungen anregen. Hierbei können sich zwei Fälle ereignen.

1. Die probeweise angesetzte Dipolbewegung, deren Wirkung auf das Gitter wir studieren wollen, sei als ebene Welle angesetzt [Gleichung (38) auf S. 300], die sich in einer bestimmten Richtung mit bestimmter Geschwindigkeit fortpflanzt. Das von ihr erzeugte Feld übt auf jeden Dipol eine periodische Kraft aus, die eine Schwingung des Dipols zur Folge hat. Durch die Rückwirkung des Feldes auf die Dipole entsteht also wiederum ein Schwingungszustand des Gitters, der mit dem ursprünglich angenommenen interferiert. Hierbei werden im allgemeinen die in einem bestimmten Dipol eintreffenden Erregungen im Mittel vernichtet, so daß keine ausgeprägte dauernde Dipolbewegung erhalten bleibt: *der probeweise angenommene Schwingungszustand der Dipole paßt „dynamisch" nicht in das gegebene Gitter hinein.* Die zwischen den einzelnen Punkten infolge ihrer geometrischen Lage und ihrer dynamischen Verknüpfung bestehenden Phasenbeziehungen haben zur Folge, daß dieser angenommene Schwingungszustand durch Interferenz rasch vernichtet wird.

2. Die probeweise angesetzte Dipolbewegung läßt sich aber auch durch besondere Wahl der Fortpflanzungsrichtung und Fortpflanzungsgeschwindigkeit so wählen, daß die auf jeden herausgegriffenen Dipol durch das sekundäre Interferenzfeld ausgeübte Kraft $\mathfrak{K}$ gerade so ist, daß der Dipol dieselbe Bewegung ausführt, wie sie die angenommene Dipolbewegung verlangt: *der probeweise angenommene Schwingungszustand der Dipole paßt in das Gitter hinein.*

Dieses verschiedene Verhalten liegt in folgendem begründet: In einem Gitter sind stets miteinander vrknüpft:

A) die ursprünglich angenommene Dipolbewegung,
B) das von ihr erzeugte sekundäre Feld,
C) die durch dieses Feld erzeugte „tertiäre" Dipolbewegung.

B und C folgen zwangläufig aus A durch die Gleichungen der klassischen Elektrodynamik und die Geometrie des Gitters. Physikalisch sind sie miteinander verknüpft durch das System von Schwingungsgleichungen

$$\frac{m}{e}\mathfrak{p}_{lmn} + \frac{4\pi^2\nu_0^2 m}{e}\mathfrak{p}_{lmn} = e\cdot\mathfrak{K}_{lmn}, \qquad (48)$$

Trägheitskraft + quasielastische Kraft = erregende Kraft

Hierin bedeutet

$\mathfrak{p}$ das Moment der Dipole,
e die Ladung, m die Masse } des Elektrons,

von denen jede für einen bestimmten Dipol ($l\ m\ n$) gilt. Dies ist ein System linearer homogener Gleichungen, das nur dann lösbar ist, wenn die einzigen frei wählbaren Größen, nämlich die Amplituden und Phasen der ursprünglich angesetzten Dipol-

bewegung geeignet gewählt werden. Wenn das System durch richtige Wahl dieser Größen lösbar gemacht worden ist, dann sagt es aus: der geeignet gewählte Schwingungszustand (A) der Dipole ist derart, daß das durch ihn erzeugte Feld (B) auf jeden einzelne Dipol gerade diejenige Kraft $\mathfrak{K}_{lmn}$ (C) ausübt, die nötig ist, um diesen Schwingungszustand zu erhalten: die angenommene Dipolbewegung paßt in das gegebene Gitter „dynamisch" hinein.

Man nennt einen solchen Schwingungszustand auch einen Eigenschwingungszustand des Gitters. Die dynamische Verknüpfung der einzelnen Gitterpunkte hat also zur Folge, daß sich in dem Gitter nicht jeder beliebige Schwingungszustand der Dipole ausbilden kann, sondern daß dies nur bei ganz bestimmten Schwingungszuständen des Gitters möglich ist. Diese „Eigenfrequenzen" sind hier nicht, wie z. B. im Fall eines Pendels, durch eine bloße Zahl gegeben, sondern haben die Form einer im Gitter fortschreitenden ebenen Welle: in einer bestimmten Richtung kann sich bei gegebener Frequenz in einem gegebenen Gitter nur eine ebene Welle von ganz bestimmten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten so ausbreiten, daß sich der Schwingungszustand selbst erhält, alle anderen Schwingungszustände in dieser Richtung werden vom Gitter „dynamisch" unterdrückt.

Um zu wissen, wie ein Gitter auf äußere Anregung reagiert, muß man zunächst seine Eigenschwingungen studieren. Diese Aufgabe der Gitterdynamik knüpft an die Lösbarkeitsbedingung des Systems (48) an. Sie wurde von P. P. Ewald gelöst und stellt eines der schwierigsten Probleme der Interferenzphysik dar. Das Ergebnis ist eine Gleichung, die für eine bestimmte Richtung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der Wellenlänge verknüpft; also eine Dispersionsgleichung.

Die Kenntnis der Verhältnisse gestattet nun vorherzusagen, wie sich das Gitter bei äußerer Anregung verhalten wird: die von außen in den Kristall in einer bestimmten Richtung eindringende Welle von der Frequenz ν erzeugt in ihm eine Dipolbewegung, die zunächst auf alle Fälle eine ebene Welle verursacht, welche der Primärwelle parallel läuft, in der Phase gegen sie verschoben ist und sie daher durch Interferenz schwächt. Nun sind wiederum die zwei erwähnten Fälle möglich:

1. Der durch die einfallende Welle erzeugte Dipolschwingungszustand ist keine Eigenschwingung des Gitters, dann werden die Amplituden der einzelnen Dipole stets klein bleiben, weil durch die von den anderen Gitterpunkten zugestrahlten Anteile die Bewegung eines bestimmten herausgegriffenen Dipoles immer wieder gestört wird; der Kristall ist mit der einfallenden Welle nicht in Resonanz. Es wird daher auch die Amplitude der Sekundärwelle, die der Primärwelle gleichlaufend ist, klein sein und die Primärwelle wird nur wenig geschwächt werden; ebenso ist die seitlich gestreute Intensität in keiner Richtung besonders groß.

2. Die einfallende Welle erregt einen Schwingungszustand der Dipole, der einer Eigenfrequenz des Gitters entspricht oder ihm wenigstens sehr nahe kommt. Dann werden jedem einzelnen Dipol die von den anderen Dipolen herrührenden Energiebeträge mit gleichen Phasen zugestrahlt und sich in ihren Wirkungen verstärken: Die Amplitude der Dipolbewegung wird groß; die mit der Primärwelle gleichlaufende Welle besitzt ebenfalls große Amplitude und wird die Primärwelle sehr rasch schwächen: Extinktion des Primärstrahles durch Reflexion. Der Schwingungszustand des Gitters hat aber jetzt zur Folge, daß neben dieser einen sekundären Welle auch noch andere ebenen Wellen von großer Intensität entstehen: die Interferenzstrahlen. Sowie ein Pendel im Falle der Resonanz viel Energie aus der Anregung aufnimmt und sie in Eigenschwingungsenergie „transformiert," so nimmt auch hier das Gitter im Falle der Resonanz auf

die einfallende Strahlung — bei Anregung mit einer bestimmten Frequenz in einer geeigneten Richtung (BRAGGsche Reflexionsrichtung) — viel Energie aus dem Primärstrahl auf, transformiert sie in Schwingungsenergie der Dipole und sendet sie als durch diese Dipolbewegung erzeugtes Interferenzfeld wieder aus.

Wenn man einen parallelen monochromatischen Röntgenstrahl unter einem bestimmten Winkel auf eine Kristallfläche auffallen läßt, so werden im allgemeinen durch die einfallende Welle keine Eigenfrequenzen des Gitters angeregt und es findet keine „Reflexion" statt. Nähert man sich aber einem bestimmten Winkel, so beginnt die einfallende Welle immer besser und besser in das Gitter hineinzupassen, der durch sie erregte Schwingungszustand der Dipole nähert sich immer mehr einer Eigenfrequenz des Gitters, es wird Energie aus dem Primärstrahl aufgenommen und in andere Richtungen übergeleitet: es findet „Reflexion" statt.

Die Durchführung des hier nur angedeuteten Gedankenganges hat ergeben, daß die Eigenfrequenzen eines Gitters eine bestimmte Breite besitzen, die ihren Grund nicht in der Endlichkeit des Gitters hat, sondern in der durch gegenseitige Zustrahlung bedingten Dämpfung der Dipole. Sowie man nämlich eine gedämpfte sinusförmige Schwingung von der Form

$$\mathfrak{E} = E_0\, e^{-\delta t} \sin \omega t \tag{49}$$

mit Hilfe des FOURIERschen Integralsatzes immer in eine ungedämpfte Schwingung von einer bestimmten Halbwertsbreite verwandeln kann, so ergibt auch die von der Zustrahlung herrührende Dämpfung der schwingenden Dipole eine bestimmte Eigenbreite der Gitterfrequenzen, die von der Geometrie des Gitters und von den Eigenfrequenzen ν_0 der Dipole abhängt. Mit anderen Worten: Es ist nicht nötig, mit einer ebenen Welle unter einem ganz bestimmten Winkelwert zu beleuchten, um Reflexion zu erhalten, sondern es gibt einen gewissen Bereich, in dem auch noch optimale Reflexion der einfallenden Strahlung erfolgt. Die Theorie liefert für die Breite dieses Anregungsbereiches, innerhalb dessen bei einem einfachen Gitter „Totalreflexion" der eingestrahlten Intensität erfolgt, die Größe

$$B = \frac{4}{\Omega} = \frac{8\pi e^2 N}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{50}$$

$$N = \text{Zahl der Dipole pro cm}^3,\quad \omega_0 = 2\pi\nu_0.$$

Die Resonanzkurve des Gitters auf eine monochromatische ebene Welle hat die in Fig. 323 gezeichnete Form. Aus ihr sieht man, daß sie in bezug auf die dem BRAGGschen Winkel entsprechende Stelle ξ_0 asymmetrisch liegt. Man erhält also bei Vermessung der Linienmitte nicht die vom BRAGGschen Gesetz geforderten Ablenkungswinkel, sondern größere. Daher gilt dieses Gesetz nicht streng, sondern nur in sehr guter Näherung (vgl. S. 125).

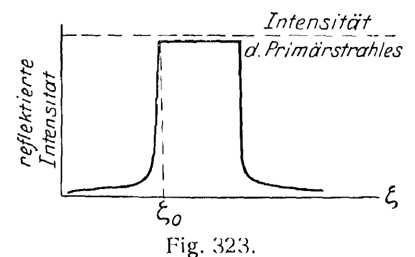


Fig. 323.
Der Bereich der „Totalreflexion" hat eine bestimmte Breite.
$\xi = \sin 2\vartheta\,(\vartheta - \vartheta_0)$
ϑ_0 = BRAGGscher Winkel

Aus dieser dynamischen Theorie der Röntgenreflexionen geht ferner hervor, daß auch bei unendlich schmaler eingestrahlter Primärfrequenz das reflektierte Bündel stets eine gewisse Breite besitzt: das Auflösungsvermögen des Kristallgitters ist durch seine Dynamik begrenzt und kann bei großen Kristallen nicht die von der elementaren Theorie geforderte hohen Werte annehmen. Für die zu erwartenden Interferenzintensitäten hat aber dieses elementare Auflösungsvermögen bei der Berechnung des Lorentzfaktors eine ganz wesentliche Rolle gespielt. Für Kristalle, die so

groß und so einheitlich sind, daß man eine Extinktion des Primärstrahles durch die seitliche Ausstrahlung der Dipole erwarten muß, haben daher die bisher abgeleiteten Formeln keine Gültigkeit und sind durch andere zu ersetzen, die man bei der Durchführung der dynamischen Theorie erhalten hat. Die Intensität einer Reflexion $(h\,k\,l)$ ist hier unter dem Ablenkungswinkel 2ϑ gegeben durch

$$J \sim 4\,|S_{hkl}|\,\frac{1+|\cos 2\vartheta|}{\sin 2\vartheta}, \tag{51}$$

$$\text{also für } \vartheta = 0 \text{ bis } \vartheta = 45^0, \quad \sim 4\,|S_{hkl}|\cot g\,\vartheta,$$
$$\text{und für } \vartheta = 45^0 \text{ bis } \vartheta = 90^0 \quad \sim 4\,|S_{hkl}|\,\mathrm{tg}\,\vartheta,$$

wobei S_{hkl} die Strukturamplitude der Ebene $(h\,k\,l)$ ist. Die Intensität ist also hier proportional dem Betrag der Strukturamplitude und nicht — wie in der elementaren Theorie — proportional dem Quadrat der Strukturamplitude. Polarisations- und Lorentzfaktor sind hier in der Winkelfunktion

$$\frac{1+|\cos 2\vartheta|}{\sin 2\vartheta} \tag{52}$$

enthalten, die ein Minimum bei $\vartheta = 45^0$ besitzt und dann symmetrisch wieder ansteigt.

Die experimentelle Prüfung dieser Beziehungen hat ergeben, daß die Formel (51) die an idealen Kristallen reflektierte Identität im Bereich $0 < \vartheta < 45^0$ gut wiedergibt, daß aber bei größeren Winkeln Einflüsse hinzukommen, die das von ihr geforderte Wiederansteigen der Intensitäten verhindern und einen viel schwächeren Wiederanstieg zur Folge haben.

In den beiden extremen Fällen idealer Einkristalle bzw. idealer Mosaikkristalle sind die Verhältnisse insofern übersichtlich, als kein Zweifel darüber herrschen kann, in welcher Weise die Eigentümlichkeiten der Gitterreflexion die Intensitäten beeinflussen. Trotzdem liegen auch bei der Berechnung der Intensitäten in diesem Falle noch mancherlei Annahmen zugrunde, über deren provisorische Natur man sich stets klar sein muß: Die Idealisierung des Atoms als Z facher Dipol ohne Berücksichtigung seines inneren Baues, die unvollkommene Art und Weise, in der man der Wärmebewegung Rechnung trägt und die Außerachtlassung der durch den Comptonprozeß quantenmäßig zerstreuten Energie. Da die meisten Kristalle aber weder den einen noch den anderen extremen Fall darstellen, kommt noch eine gewisse Willkür bei der Berechnung der Intensitäten dadurch hinzu, daß man eine bestimmte Wahl zwischen den Formeln der elementaren oder dynamischen Theorie treffen muß [115].

Es wurden hier absichtlich bei der Darstellung der theoretischen Berechnung der Interferenzintensitäten die vorhandenen Schwierigkeiten recht ausführlich auseinandergesetzt, denn im Gegensatz zu dem mehr oder weniger abgeschlossenen rein geometrischen Teil der Auswertung von Röntgendiagrammen sind die physikalischen Einzelheiten der Streuung von Röntgenstrahlen durch Atome noch recht unbekannt. Während sich einerseits bei der Erklärung der Interferenzerscheinungen die klassische Theorie immer wieder bewährt und auch in ihren äußersten Konsequenzen mit der Erfahrung übereinzustimmen scheint, zeigt die Existenz des Comptoneffektes, daß die klassische Zerstreuung nur unter bestimmten energetischen Voraussetzungen überwiegt und unter anderen Umständen neben der quantenhaften Zerstreuung ganz in den Hintergrund tritt.

All dies hat zur Folge, daß die Diskussion der Intensitätsverhältnisse von Röntgendiagrammen stets einen mehr oder weniger qualitativen Charakter behält; die experimentell gesicherten Aussagen können meist nur folgende Form haben: Eine bestimmte Anordnung der Atome im Gitter liefert Interferenzintensitäten,

die von den tatsächlich gefundenen so wenig verschieden sind, daß man diese Anordnung als mit den Experimenten im Einklang stehend ansehen kann; bei komplizierteren Strukturen kann es aber häufig mehrere Anordnungen geben, die Intensitäten liefern, welche mit den gefundenen zwar keineswegs quantitativ übereinstimmen, aber doch von ihnen nicht genügend scharf abweichen, um als experimentell widerlegt gelten zu können: das experimentelle Ergebnis reicht dann für genauere Angaben über das untersuchte Gitter nicht aus.

Bei Strukturen mit drei oder mehr Freiheitsgraden wird es wohl nur unter Heranziehung eines besonders großen experimentellen Materials gelingen, die Werte der Parameter festzulegen. Es ist in solchen Fällen natürlich häufig möglich, durch Hinzunahme andersartiger Kristalleigenschaften unter den noch übrig bleibenden, durch die Röntgenanalyse nicht mehr unterscheidbaren Strukturen diejenige auszusuchen, welche diese Eigenschaften des untersuchten Kristalles am besten wiedergibt. Solche Eigenschaften sind zum Beispiel: Spaltbarkeit, besonders bevorzugte Wachstumserscheinungen, Doppelbrechung, optische Aktivität usw.; sie sind von verschiedenen Seiten zur Ergänzung von Strukturbestimmungen herangezogen worden [116]. In solchen Fällen ist es das Gegebene, zunächst die Strukturbestimmung bloß auf Grund röntgenometrischer Beobachtungen möglichst weit zu treiben und erst unter den auf diese Weise erhaltenen mit den Beugungsbildern verträglichen Strukturen durch Hinzunahme anderer Argumente eine engere Auswahl zu treffen; nicht aber sich von vornherein bei der Interpretation der Röntgendiagramme auch von anderen als den eben geschilderten Gesichtspunkten leiten zu lassen.

Blickt man auf die in den letzten Kapiteln geschilderte Methode für die Kristallstrukturbestimmung zurück, so sieht man, daß es eine Methode per exclusionem ist: Zunächst werden durch makroskopisch kristallographische Messungen von den sieben möglichen Kristallsystemen sechs ausgeschlossen; dann werden innerhalb des übrigbleibenden Systemes auf Grund optischer oder sonstiger physikalischer Beobachtungen alle Kristallklassen bis auf eine ausgeschieden; die Röntgenuntersuchung führt dazu, daß in der festgestellten Kristallklasse mehrere Raumgruppen als mit dem Experiment unverträglich ausgeschlossen und eine bestimmte Raumgruppe als besonders wahrscheinlich hingestellt werden kann. In dem Elementarkörper ergeben sich dann auf Grund der Symmetrieelemente dieser Raumgruppe eine bestimmte Zahl von Anordnungsmöglichkeiten für die in ihm enthaltenen Atome. Von diesen Möglichkeiten trachtet man wiederum bei der einfachsten beginnend unter Berücksichtigung der Intensitäten alle diejenigen auszuschließen, die im Widerspruch mit dem Experiment stehen. Wenn man auf diese Weise schließlich zu einer bestimmten Anordnung gekommen ist, bestehen unter Umständen noch verschiedene Möglichkeiten für die Wahl spezieller Atomkoordinaten (Parameter). Man hat nun wiederum alle diejenigen Werte auszuschließen, die sich mit dem Experiment nicht vereinbaren lassen und kommt so schließlich zu einem bestimmten Wertebereich für diese Parameter, innerhalb dessen man auf Grund der vorhandenen Versuchsergebnisse nicht mehr unterscheiden kann. Damit ist der analytisch-röntgenometrische Teil einer Strukturbestimmung beendet.

5. Die chemisch-physikalischen Schlußfolgerungen aus einer Strukturanalyse.

Die Absicht, in der eine Kristallstrukturbestimmung unternommen wird, geht meist nicht nur dahin, die in den vorangegangenen Kapiteln aufgezählten kristallographischen Aussagen zu machen, sondern vielmehr aus diesen Feststellungen chemisch-physikalische Folgerungen zu ziehen. Welches Gewicht diese Folgerungen haben, hängt davon ab, wie weit die rein geometrisch röntgenometrische Analyse getrieben werden konnte. Wenn es gelungen ist, die Schwerpunkte aller Atome im Elementarkörper festzulegen, dann sind die chemisch-physikalischen Folgerungen leicht zu ziehen und die erreichbaren Aussagen meist sehr scharf. Wenn es auch keineswegs im Rahmen dieser Darstellung liegt, auf die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse ausführlicher einzugehen, so möge doch an einigen wenigen Beispielen gezeigt werden, wie man die geometrischen Aussagen einer Strukturanalyse chemisch-physikalisch auswerten kann. Ausführlicher ist dieses Thema an den in Note 117 angegebenen Stellen behandelt.

Im Falle des Diamants hat sich z. B. folgendes ergeben: Die Kohlenstoffatome im Gitter nehmen die Punktlage 116*az* ein, sie liegen so, daß ein beliebig herausgegriffenes Atom stets von vier gleichwertigen im Tetraederverband umgeben ist. Man kann keine Zusammengehörigkeit zweier oder mehrerer Atome im Gitter erkennen, die sich durch eine besonders benachbarte Lage ausprägen würde, vielmehr sind die Abstände zweier beliebiger nächstbenachbarter Atome im Gitter stets gleich groß. Wenn man die Tetraederstruktur des Gitters mit der Tetraedersymmetrie des Atomkraftfeldes des Kohlenstoffs in Zusammenhang bringt, dann kann man sagen, daß es die chemischen Valenzen des C-Atoms sind, die den Zusammenhalt des Diamantgitters bedingen. Der ganze Diamantkristall erscheint von diesem Gesichtspunkt als ein einheitliches, durch die chemischen Hauptvalenzen des Kohlenstoffs zusammengehaltenes Gebilde. In dieser Tatsache kann man eine Erklärung für die große Härte und die hohe Verbrennungstemperatur des Diamanten suchen: wenn man irgendein Kohlenstoffatom aus dem Gitterverband losreißen will, so hat man Kräfte von der Größenordnung der chemischen Hauptvalenzen zu überwinden.

Im Gitter des Natriumchlorids findet man ebenfalls, daß ein beliebig herausgegriffenes Natriumion nicht in besonders hervorgehobener Beziehung zu einem bestimmten Chlorion steht, sondern von sechs Chlorionen im Oktaederverband umgeben wird: es läßt sich innerhalb des Kristallgitters auf Grund der vermessenen Abstände der Ionen keine besonders zusammengeschlossene Gruppe von Ionen erkennen, so daß man auch hier den Eindruck gewinnt: die besondere physikalische Zusammengehörigkeit eines bestimmten Na-Ions zu einem bestimmten Chlorion ist im Kristallgitter verloren gegangen.

Anders stellen sich die Verhältnisse im Gitter des K_2PtCl_6. Hier ergab die Strukturanalyse, daß ein herausgegriffenes Platinion von 6 Chlorionen im Oktaederverband besonders eng umgeben ist, so daß man den deutlichen Eindruck erhält, daß das Ion $[PtCl_6]$ im Gitter eine besonders abgegrenzte eng umschlossene

Gruppe bildet. Die K-Ionen andererseits umgeben diese Gruppen wiederum zu je acht, so daß man nicht erkennen kann, daß zwei spezielle von ihnen besondere Beziehungen zu einem herausgegriffenen Komplexion $[PtCl_6]$ besitzen. Die „Bausteine“ des Gitters sind also hier die Ionen K und die Ionen $[PtCl_6]$. Die von HITTORF, ARRHENIUS und WERNER vorhergesagte Existenz des Ions $[PtCl_6]$ wird also durch die Strukturanalyse auf das beste bestätigt.

Im Gitter des Hexamethylentetramins läßt sich durch die Strukturanalyse feststellen, daß die Gruppe C_6N_4[1]) besonders eng zusammengeschlossen ist und die Symmetrie T_d besitzt. Die N-Atome befinden sich in den Ecken eines Tetraeders, die C-Atome in den Ecken eines Oktaeders; die gegenseitigen Entfernungen und die Richtung der die Atome verbindenden Valenzen lassen sich quantitativ festlegen. Es läßt sich also die Strukturformel des Hexamethylentetramins im Kristall völlig bestimmen [118].

In all diesen Fällen ist das ideale Ziel der Stereochemie erreicht: Man kennt die räumliche Anordnung der Atome in der Molekel quantitativ und kann sie in Ångströmeinheiten angeben. Aus der gegenseitigen Lage der einzelnen Atome wird man auf die Symmetrie der Atomkraftfelder, aus der gegenseitigen Entfernung auf die Größe der Kräfte selbst Schlüsse ziehen können: Wenn Atome besonders dicht gepackt sind, werden auch die Kräfte groß sein, die diese dichte Packung hervorgerufen haben. Für alle derartigen Aussagen ist Voraussetzung, daß man bei der Sturkturanalyse bis zur Festlegung der Atomschwerpunkte vordringen konnte.

Aus der Beschreibung des Ganges einer Strukturanalyse und der dabei auftretenden Schwierigkeiten ist aber zur Genüge hervorgegangen, daß es nur in einfachen Fällen gelingen kann, so weit zu kommen, und daß man sich sehr häufig mit der Bestimmung der Raumgruppe des untersuchten Kristalls begnügen muß. Soweit allerdings kann man stets kommen, wenn die präparativen Voraussetzungen in Form von wohl ausgebildeten Kristallen erfüllt sind. Es drängt sich daher die Frage auf: welche Schlüsse lassen sich bereits aus der Kenntnis der Elementarkörpergröße und der Raumgruppe eines Kristalles auf die Zusammengehörigkeit gewisser Atome zu einer abgeschlossenen Atomgruppe im Gitter ziehen, ohne daß man ihre gegenseitigen Entfernungen genau kennt? Lassen sich rein geometrisch auf Grund der Strukturtheorie Punktgruppen im Gitter zusammenfassen, die einer naheliegenden chemisch-physikalischen Interpretation fähig sind? Wenn dies der Fall ist, dann kann man auch, das geht aus der Tabelle 52 hervor, die Eigensymmetrie dieser Punktgruppen angeben.

Es gibt in der Tat ein rein geometrisches Kriterium dafür, solche Punktgruppen im Gitter zusammenzufassen, das in sehr vielen Fällen zu Ergebnissen geführt hat, die in guter Übereinstimmung mit der sonstigen Erfahrung stehen. Auf dieses Kriterium hat A. REIS in mehreren Arbeiten als Erster aufmerksam gemacht; seine Gedanken sind dann von K. WEISSENBERG aufgegriffen, erweitert und zu einer vollständigen „Systematik der möglichen Punktgruppen“ ausgebaut worden [119].

Es möge im folgenden ganz kurz angedeutet werden, welche Schwierigkeiten bei der physikalischen Zusammenfassung bestimmter Atomgruppen im Gitter bestehen und wie sie unter Benutzung der Symmetrieelemente rein geometrisch durchgeführt werden kann.

Eine besonders einfache und anschauliche Bedeutung besitzt der Molekelbegriff im idealen Gaszustand und im Zustand der verdünnten Lösung. Denn hier sind die Kräfte, welche die Atome zu Molekeln zusammenfassen, von anderer Größenordnung als diejenigen, welche die Molekeln aufeinander ausüben. Die

[1]) Über die Lage der H-Ionen lassen sich infolge ihres geringen Beugungsvermögens keine Aussagen machen.

Folge davon ist, daß der Molekelverband physikalisch und geometrisch besonders deutlich hervortritt, und es liegt hierin begründet, daß sich die kinetischen Gasgesetze im Wege einer statistischen Mechanik abgeschlossener Massenteilchen entwickeln lassen. Man gewinnt für diesen Molekelbegriff auch eine quantitative Angabe durch die Möglichkeit, das Gewicht der voneinander unabhängigen Massenteilchen auf Grund des AVOGADROschen Gesetzes zu bestimmen. Aber schon bei hohem Druck oder tiefer Temperatur sind die Abweichungen von dem idealen Gaszustand so merklich, daß daraus auf ein Anwachsen der zwischenmolekularen Kräfte geschlossen werden muß. Das physikalische Hervortreten eines abgeschlossenen Komplexes wird dabei immer undeutlicher und bei den Flüssigkeiten ist diese durch die Gleichwertigkeit der inner- und zwischenmolekularen Kräfte bedingte Undeutlichkeit bereits so groß, daß eine klare Fassung des Molekelbegriffes und seine quantitative Charakterisierung durch ein Molekulargewicht sehr schwierig und unsicher wird. Diese Schwierigkeit der Kommensurabilität der Kräfte besteht auch in festem Aggregatzustand. Aber hier ist man durch das Studium der Kristallstrukturen imstande, die gegenseitige Lage der Atome unter Umständeu so genau festzulegen, daß man sich die Frage stellen kann: Gibt es nicht außer dem quantitativen Unterschied der inner- und zwischenmolekularen Kräfte noch einen qualitativen, der als Erkennungszeichen im kristallisierten Zustand herangezogen werden kann, so daß sich trotz der gleichen Größenordnung der Kräfte die Abgrenzung einer Gruppe von Atomen im Gitter rechtfertigen ließe? Der Weg hierzu bietet sich durch den im festen Aggregatzustand als wesentlich neu hinzukommenden experimentellen Befund der Symmetrie der Kristalle. Diese findet ihre Formulierung in der Angabe der Symmetrieelemente und ist ein Ausdruck für die periodische Lage der Atome im Gitter, welche man wohl als Folge der zwischen ihnen wirkenden Kräfte auffassen wird.

Wie dieser gesuchte qualitative Unterschied aussehen wird, kann man am besten erkennen, wenn man dem physikalischen Vorgang der Entstehung eines Kristalles aus seinem Keim die gedankliche Konstruktion eines Raumgitters gegenüberstellt. Wir wählen als einfachsten Fall den, in welchem die Atomgruppen (Molekeln) in der Lösung oder in der Schmelze bereits präformiert sind und denken uns zur Einleitung der Kristallisation einen Keim in das System gebracht, an dem nun die einzelnen Teilchen unter dem Einfluß der Anziehungskräfte, die von der Oberfläche des Keimes auf sie ausgeübt werden, sich so anlagern, daß ein Kristall von bestimmter Symmetrie entsteht. Die dieser Anordnung zukommenden Symmetrieelemente sind wohl als Ausdruck für die Struktur der bei dem Vorgang tätigen Kräfte anzusehen. Es gibt also eine Gruppe von Symmetrieelementen, denen die Eigenschaft zukommt, daß sie eine Punktgruppe in unendlich viele andere gleichwertige überführen, so daß dabei das ganze Gitter entsteht. Hat man umgekehrt einen fertigen Kristall, von dem man die Raumgruppe kennt, so kann man sich die Frage vorlegen: welche von den dieser Raumgruppe zukommenden Symmetrieelementen sind die „kristallgitterbildenden“?

Für diese Unterscheidung hat man den Anhaltspunkt, daß dem Vorgang des Kristallwachstums diejenigen Symmetrieelemente zugeordnet werden müssen, welche einen Punkt bis ins Unendliche vervielfachen, also aus ihm das ganze Gitter aufbauen. Es sind dies die Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen [119].

Die Bedeutung der übrigbleibenden Symmetrieelemente kann man am besten erkennen, wenn man die Bildung einer Punktgruppe oder „Insel“ (Molekel) aus den Atomen durch die chemischen Valenzkräfte betrachtet. Auch hier stellen sich nämlich (etwa beim Zusammentreten eines C-Atoms mit 4 J-Atomen) Symmetrien ein, die über die hierbei tätigen Kräfte etwas auszusagen vermögen, doch

ist dieser Vorgang von dem früher betrachteten des Wachstumes dadurch wesentlich unterschieden, daß er schon nach dem Zusammentreten von wenigen Atomen ein Ende findet. Diese Tatsache, welche in der Kleinheit der chemischen Valenzzahlen ihren Grund hat, liefert die wesentlichste Eigenschaft derjenigen Symmetrieelemente, die den formalen Ausdruck für die chemischen Kräfte bilden: Sie müssen so beschaffen sein, daß sie einen Punkt nicht in unendlich viele Lagen bringen, sondern nur in endlich viele; Symmetrieelemente solcher Art sind Drehachsen, Spiegelebenen und ihre Kombination Drehspiegelachsen. Abgeschlossene endliche Punktgruppen im Gitter können also stets nur aus Punkten bestehen, die durch eine solche Symmetrieoperation auseinander hervorgehen.

So wie man bei der Ableitung der 230 Raumgruppen gefragt hat, welche Anordnung von Punkten ist im dreidimensionalen Raum mit der Voraussetzung der reell homogenen Diskontinuität verträglich, so wird man jetzt zur Ableitung der Systematik aller möglicher Punktgruppen fragen: in welcher Weise lassen sich in den 230 Raumgruppen Punkte so zusammenfassen, daß abgeschlossene endliche Punktgruppen entstehen?

Auf diesem Wege erhält man die Punkthauptgruppen, die in der Tabelle 67 samt ihrer Symmetrie in der Spalte 6 wiedergegeben sind. Sie geben erschöpfend alle Möglichkeiten an, in denen Atomgruppenschwerpunkte im Raumgitter angeordnet sein können. An Hand dieser Tabelle läßt sich nun in einem speziellen Falle leicht feststellen, welche endlichen Atomgruppen in einem Gitter mit bekannter Raumgruppe überhaupt gebildet werden können. So sind z. B. im Gitter des Harnstoffs, der 2 Molekeln $CO(NH_2)_2$ im Elementarkörper der Raumgruppe V_d^3 enthält, folgende Atomgruppen möglich: $H(C_1)$, $H_2(C_2)$, $N(C_s)$, $H_2(C_s)$, $NH_2(C_s)$, $H_4(S_4)$; ferner H_4, N_2, O, C, N_2H_4, OH_4, ON_2, CH_4, CN_2, CO, ON_2H_4, CN_2H_4, COH_4, CON_2, CON_2H_4 alle mit der Eigensymmetrie C_{2v}. Welche von diesen Atomgruppen im Gitter auch physikalisch besonders zusammengehörig sind, darüber sagt das rein geometrische Schema der WEISSENBERGschen Tabellen nichts aus, aber jede physikalisch zusammengehörige Gruppe muß eine der oben aufgezählten sein, andere sind unmöglich. Durch Hinzunahme chemisch-physikalischer Erfahrungen wird man als besonders wichtige Punktgruppen im Gitter aus den obigen im Falle des Harnstoffs die folgenden auswählen: C, N, O, H, NH_2, CO, CON_2, CON_2H_4; es sind die Atome der Harnstoffmolekel, ihre Radikale und schließlich als größte im Gitter überhaupt zusammenfaßbare Gruppe die Harnstoffmolekel selbst. Größere, endliche Atomgruppen gibt es nicht; es ist also keine Polymerisation mehrerer Molekeln CON_2H_4 im Gitter vorhanden. Wenn man also auch nicht in der Lage ist, bei der Bestimmung einer komplizierteren Kristallstruktur auf rein röntgenographischem Wege bis zur Lokalisierung der Atomschwerpunkte zu gelangen, sondern bei der Feststellung der Raumgruppe stehen bleiben muß, so ist es doch mit Hilfe verschiedener Gesichtspunkte häufig möglich, auch aus diesen Feststellungen chemisch und physikalisch interessante Schlüsse zu ziehen. Wesentlich bei der Mitteilung der Ergebnisse ist aber stets, daß man klar sagt, wie weit man durch bloße Interpretation der Beugungsbilder gelangen konnte und wo man andere Gesichtspunkte zu Hilfe genommen hat.

Diese kurzen Andeutungen über die Art, wie man die Ergebnisse einer Strukturanalyse verwertet, mögen in dieser mehr dem Methodischen der Strukturbestimmungen gewidmeten Darstellung genügen; es kann bezüglich einer ausführlicheren Diskussion der bisherigen Ergebnisse auf die Noten 117 und 119 verwiesen werden.

IV. Abschnitt.

Die Bestimmung von Kristallitanordnungen und Teilchengrößen mit Röntgenstrahlen.

A. Die Bestimmung von Kristallitanordnungen.

Die quantitative Diskussion der von festen Körpern gestreuten Röntgenstrahlintensitäten läßt noch eine weitere wichtige Feststellung zu, die eine Beantwortung der Frage liefert: Wie sind in einem polykristallinen Aggregat die einzelnen Kristallite gelagert?

Auf S. 345 ist dargestellt worden, daß im Falle ganz unregelmäßiger Lagerung der reflektierenden Kriställchen die Interferenzfigur, die man bei Bestrahlung des Körpers mit monochromatischem Licht erhält, aus einer Schar konzentrischer Kegelmäntel besteht, die aus einer senkrecht zum Strahl stehenden Platte eine Schar von Kreisen herausschneidet. Die reflektierte Intensität ist dabei entlang jedes einzelnen Kegelmantels konstant. Greift man nämlich einen bestimmten Kegelmantel ($h\,k\,l$) heraus, so ist bei unregelmäßiger Lagerung der Kristallite die Oberfläche der stereographischen Kugel mit den Polen dieser Ebenen gleich dicht belegt und die Reflexion findet entlang des ganzen Kreises mit konstanter Intensität statt. Umgekehrt kann man aus Intensitätsschwankungen entlang der Interferenzkreise Schlüsse auf die Lagerung der verschiedenen Netzebenen und damit auch der Kristallite selbst ziehen.

Im folgenden sei das Raumgitter der Einzelkristalle zunächst der Einfachheit halber als bekannt vorausgesetzt und es soll kurz dargestellt werden, wie man auf Grund der monochromatischen Beugungsbilder die Lagerung der Kristallite in dem untersuchten Material bestimmen kann.

Da bei der Reflexion von Röntgenstrahlen die dicht belegten Netzebenen die wichtigste Rolle spielen, ist es zunächst nötig, sich über ihre geometrische Verteilung in einem aus lauter kleinen gleichartigen Kriställchen bestehenden Körper eine Übersicht zu verschaffen. Man kann sich zunächst das räumliche Nebeneinander der vielen Kristallite ersetzt denken durch das zeitliche Hintereinander eines einzigen gedrehten oder gewackelten Kristalls, der der Reihe nach alle in dem untersuchten Präparat vorkommenden Lagen einnimmt und in diesem „Repräsentationskristall" die dichtest belegten Netzebenenscharen ihrer Lage nach festlegen, wobei man am besten die Kugelprojektion verwendet (vgl. S. 268). Als Repräsentationspunkte für eine Netzebenenschar erhält man hierbei ihre Pole auf der Kugel. Im Falle völlig regelloser Kristallitverteilung bedecken die Pole einer herausgegriffenen Netzebene die Kugel überall gleich dicht. Eine statistische Anisotropie (eine Regelung des Gefüges) ist dann vorhanden, wenn es Bereiche gibt, die eine Anhäufung von Repräsentationspunkten enthalten: dann besteht auch eine entsprechende Anhäufung von Kristallitlagen in dem untersuchten Material [120].



H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik

Fig. 1 (zu Seite 19)

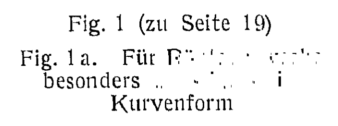


Fig. 1 a. Für [illegible] besonders [illegible] Kurvenform

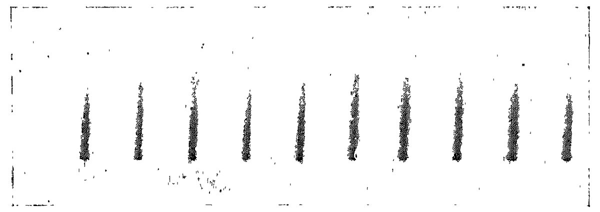


Fig. 1 a

Fig. 1 b. Etwas breitere Sekundärstromkurven

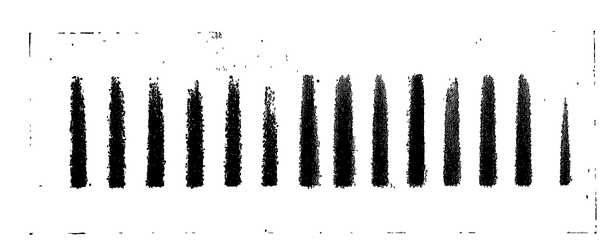


Fig. 1 b

Fig. 1 c. Etwas breitere Spannungskurve, die von deutlichen Schwingungserscheinungen begleitet ist

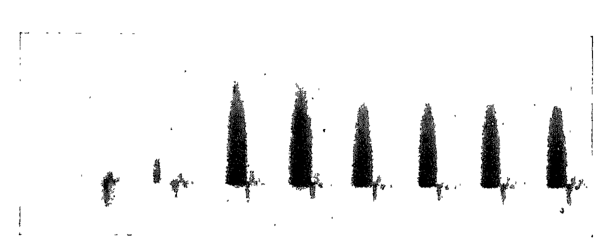


Fig. 1 c

Fig. 2 (zu Seite 151)

Stellt die an einem $CaCO_3$-Kristall reflektierte *L*-Serie des Au dar. Ganz links sieht man die Absorptionskante des Ag, etwas mehr in der Mitte die des Br, herrührend vom AgBr

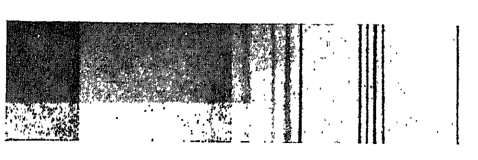


Fig. 2

Fig. 3 (zu Seite 188)

Drehdiagramm von rhombischem Schwefel mit Cu-*K*-Strahlung. Man sieht deutlich das Hauptspektrum und ein Nebenspektrum. (Aufnahme auf zylindrischem Film)

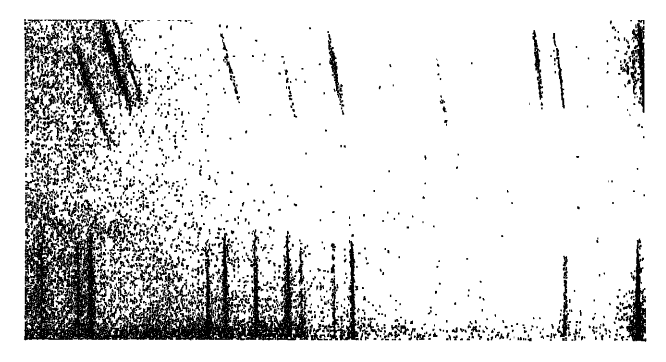


Fig. 3

Verlag von Johann Am

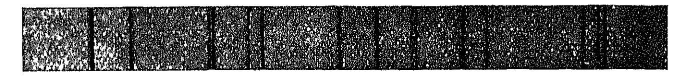


Fig. 4 (zu Seite 192)
Spektrum eines Präparats von seltenen Erden (L-Serien) mit einem SEEMANNschen Schneidenspektrographen

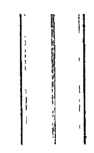
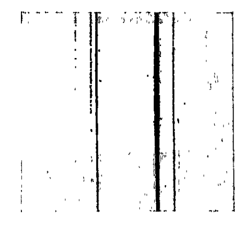


Fig. 5 (zu Seite 193)
Symmetrische Doppelaufnahme eines K-Dubletts im SIEGBAHNschen Spektrographen. In der Mitte sieht man eine (doppelt vorhandene) Bezugslinie, auf welche bei der Schwenkung eingestellt wurde. Sie ist in den beiden Aufnahmen nicht genau an dieselbe Stelle gekommen, sondern es sind zwei Linien in einer Entfernung von etwa 0,2 mm vorhanden



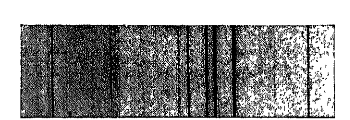
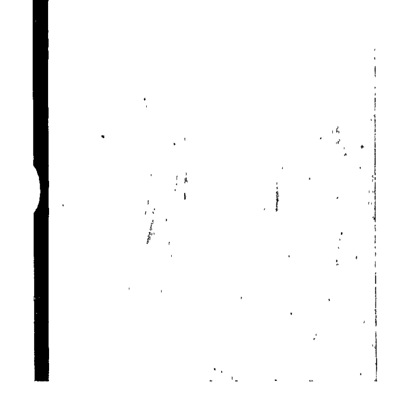
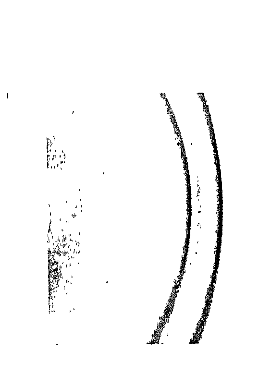


Fig. 6 (zu Seite 401)
Die beiden Figg. 6a und 6b sind mit dem Universalspektrographen (Fig. 304 und 305) aufgenommen. 6a Zone (101) von 'Anglesit; 6b Spektrum eines thorhaltigen Wolframpräparates an Calzit





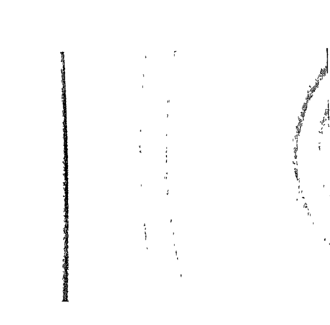


Fig. 7a

Fig. 7b

Fig. 7 (zu Seite 439)
7a Monochromatisches Diagramm eines ungedehnten, 7b eines gedehnten Cu-Drahtes

s Barth in Leipzig



Es entsteht nun die Aufgabe, sich experimentell ein Bild über die Verteilung der Repräsentationspunkte einiger wichtiger Netzebenen — im kubischen System z. B. der Oktaeder- und Würfelebenen — auf der Kugel zu verschaffen. Dies kann im Experiment nicht für die ganze Kugeloberfläche mit einem Male geschehen, denn der Reflexionsvorgang monochromatischer Röntgenstrahlen ist noch an eine physikalische Bedingung, nämlich das BRAGGsche Reflexionsgesetz, geknüpft. Nicht alle Netzebenenlagen können daher in einem monochromatischen Diagramm sichtbar werden, sondern nur die, welche mit Richtung und Wellenlänge des einfallenden Strahles das genannte Gesetz erfüllen. Ihre Repräsentationspunkte liegen auf dem Reflexionskreis, wie es die Fig. 324 zeigt. Nur Netzebenen, deren Repräsentationspunkte auf diesem Kreis liegen, können zur Reflexion gelangen, so daß man mit einer einzigen monochromatischen Aufnahme nur von einem einzigen Kreis der Kugel feststellen kann, ob und wo auf ihm Flächenpole liegen.

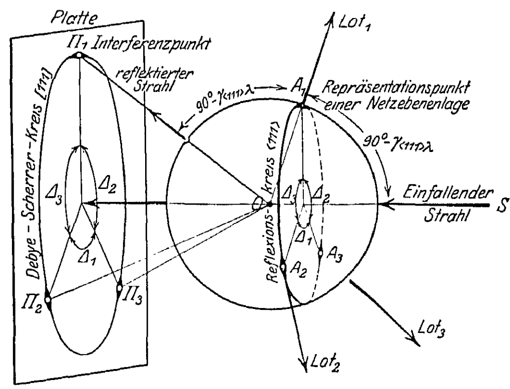


Fig. 324.

Der DEBYE-SCHERRER-Kreis auf der Platte ist ein winkeltreues Bild des Reflexionskreises. Dort wo auf dem letzteren die Repräsentationspunkte angehäuft sind (A_1, A_2, A_3) ist auch die Intensität am ersteren besonders groß (Π_1, Π_2, Π_3).

Diese Feststellung selbst geschieht durch das Studium der Intensitätsverteilung entlang desjenigen DEBYE-SCHERRER-Kreises, der zu der betreffenden Netzebenenschar gehört. Wie die Konstruktion in Fig. 324 zeigt, kann man nämlich jeden am Diagramm sichtbaren DEBYE-SCHERRER-Kreis direkt als winkeltreues Bild des Reflexionskreises auffassen und wenn irgendeine Abhängigkeit des Reflexionsvorganges von der Richtung im Raum (etwa durch Polarisation) nicht vorhanden ist, die Intensität der reflektierten Strahlung in einem Punkt proportional der Zahl der in diese Richtung reflektierenden Netzebene setzen. Die Fig. 325 läßt z. B. unmittelbar erkennen, daß die Oktaederebenen am Reflexionskreis (innerster und mittlerer Kreis) in fünf Punkten besonders angehäuft sind, während die Würfelebenen in drei Punkten besondere Intensität zeigen. Man kann sich also über die Verteilung der Repräsentationspunkte entlang eines bestimmten Kreises sehr leicht und sicher Auskunft verschaffen. Um dieselbe Auskunft auch für die ganze Kugeloberfläche zu erhalten, kann man verschieden vorgehen. Zunächst kann man den Reflexionskreis verbreitern, was gemäß dem BRAGGschen Reflexionsgesetz auf zweierlei Arten möglich ist.

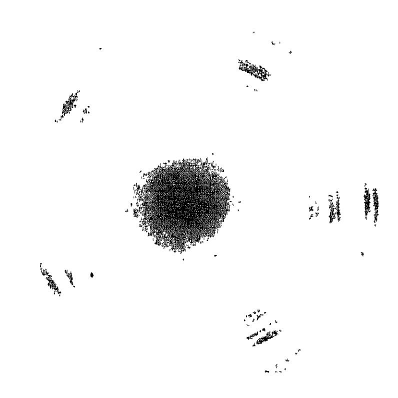


Fig. 325.

Die beiden inneren Kreise stammen von der Reflexion der $K\alpha$ bzw. $K\beta$-Linie des Cu an den Oktaederebenen, während der äußere Kreis von der Würfelebene herrührt. Die „Aufspaltung" der Reflexionen hängt mit der ungleichmäßigen Bearbeitung des Materials zusammen.

Eine schwache — beliebig regulierbare — Verbreiterung kann man dadurch erzielen, daß man dem einfallenden Strahl einen gewissen räumlichen Öffnungs-

winkel gibt. Der Reflexionskreis wird dann zu einer Reflexionszone, für welche, wenn der ganze Divergenzbereich des Primärstrahles gleichmäßig mit Intensität erfüllt ist, alle bisherigen Betrachtungen gelten. Oder man kann bei parallelem Primärstrahl weißes Röntgenlicht verwenden, wodurch man eine stärkere Verbreiterung des Reflexionskreises erreicht [121]. Hier sind die Verhältnisse allerdings dadurch verwickelter, daß jeder Wellenlänge eine andere, von der angelegten Spannung abhängige, Primärintensität zukommt, und daß hier auch Polarisationseffekte der Bremsstrahlung die Intensitätsverteilung der DEBYE-SCHERRER-Kreise mit beeinflussen können. Es ist daher wohl stets die monochromatische Methode vorzuziehen, bei der eine Vergrößerung des Öffnungskegels der Primärstrahlung noch den Vorteil hat, daß die Intensität der Reflexionspunkte so gesteigert wird, daß man bei Verwendung einigermaßen intensiver Lichtquellen das Beugungsbild direkt am Leuchtschirm beobachten kann.

Um auch die Lagen von Repräsentationspunkten außerhalb der Reflexionszone bei bestimmter Einfallsrichtung aufzusuchen, hat man offenbar diese Zone über die ganze Kugel zu schieben, was durch Neigen des Präparates gegen den Primärstrahl geschieht [122]. Diese vollständige Absuchung der Lagenkugel nach Repräsentationspunkten geht um so schneller, je breiter die Reflexionszone ist und wird um so genauer, je schmäler sie ist. Demgemäß ist das folgende Vorgehen am zweckmäßigsten:

Zunächst orientiert man sich mit kurzer Blende am Leuchtschirm oder durch wenige Bilder qualitativ über die Verteilung der wichtigsten Netzebenenlagen, deren quantitative Feststellung dann durch eine Serie gut ausgeblendeter Aufnahmen bis zu der gewünschten Genauigkeit erfolgen kann.

Diese auf alle Fälle zum Ziel führende Methode kann man — wie das von verschiedenen Seiten geschehen ist — durch Mitverwendung anderer Indizien häufig abkürzen. So läßt sich die qualitative Verteilung unter Umständen schon aus der Art der Beanspruchung unter Kenntnis von Gleitebenen und Gleichrichtungen abschätzen [123].

Ferner ist es von großem Vorteil, bei der Absuchung der Lagenkugel die WEISSENBERGsche Systematik der Anisotropieklassen zu verwenden und zunächst die Symmetrien der Anisotropiestruktur festzustellen. Es entspricht dies dem bei Kristallgitterbestimmungen geübten Verfahren, nach welchem man auch zunächst die Symmetrieelemente der Basiszelle aufsucht, ehe man an die Lokalisierung der Beugungszentren geht [124].

Dieser Systematik legt man, ähnlich wie in der Kristallographie, die Symmetrie der Anisotropie zugrunde. Wenn die Anordnung der Kristallite in allen Punkten des untersuchten Materials statistisch gleich ist, so genügt es, die Symmetrie eines Punktes zu studieren, wechselt hingegen die Kristallitanordnung von Punkt zu Punkt, wie dies in Gußstücken oder ungleichmäßig bearbeiteten Materialien der Fall ist, so wird man außer der Symmetrie der Anordnung in einem bestimmten Punkt auch noch das Gesetz aufsuchen müssen, nach dem sie sich von Punkt zu Punkt ändert.

Will man die Symmetrie der Anordnung in einem Punkt studieren, so wählt man diesen am besten zum Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems und sucht alle Koordinatentransformationen auf, die diesen Nullpunkt ungeändert lassen, das Aggregat aber in ein anderes transformieren, welches statistisch von dem ersten nicht unterschieden werden kann: man sucht wie beim Kristall die Decktransformationen der Kristallitanordnung auf. Hierbei kann man sich auf lineare Transformation beschränken, deren geometrische Deutung die folgenden Symmetrieelemente ergibt:

1. Das Symmetriezentrum Z,
2. die n zählige Drehachse A_n,
3. die Symmetrieebene SE,
4. die n zählige Drehspiegelachse $\bar{A}_n$

und ihre Kombinationen. Die Aufzählung sämtlicher Kombinationen dieser Symmetrieelemente gibt wie bei der Ableitung der 32 Kristallklassen die erschöpfende Systematik aller statistischen Symmetriemöglichkeiten für Kristallitanordnungen in einem bestimmten Punkte. In der folgenden Tabelle sind immer diejenigen entstehenden Kombinationen zu einer Klasse zusammengefügt, die sich bloß durch ein Symmetriezentrum unterscheiden, da einerseits Kristallitanordnungen ohne Symmetriezentren wohl sehr selten sind, und andererseits die Röntgenanalyse eine Unterscheidung über das Vorhandensein oder Fehlen eines Symmetriezentrums im allgemeinen nicht zuläßt (vgl. S. 371). Die Tabelle 68 leistet bezüglich der statistischen Anisotropien das gleiche wie die Tabelle 49 bezüglich der möglichen Kristallsymmetrien.

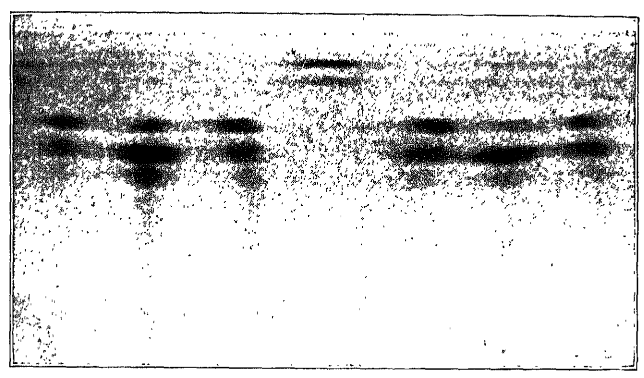


Fig. 326.
Bei dieser Aufnahme war der Film als Zylinder mit dem einfallenden Strahl als Achse um das Präparat herumgelegt; die Interferenzkegel schneiden diesen Zylinder in geraden Linien, die sich photometrieren lassen.

Will man bei der Absuchung der stereographischen Kugel die visuelle Abschätzung der Intensitäten durch photometrische Messung ersetzen, so kann man die reflektierten Strahlen statt auf einer zum Primärstrahl senkrechten Platte auf einem hierzu koaxialen Filmzylinder auffangen, auf dem sie nach dem Entfalten als gerade, leicht photometrierbare Linien erscheinen, wie dies Fig. 326 zeigt [125]. Allerdings wird sich eine besonders präzise Intensitätsmessung nur in gewissen Fällen lohnen, da häufig die Absorption im Präparat der Meßgenauigkeit eine frühe Grenze steckt. Als besonders wertvoll kann auch noch gelten, daß die geschilderte Methode eine weitgehende experimentelle Kontrolle eines einmal gemachten Befundes erlaubt. Wenn nämlich für einen bestimmten Punkt der „Lagenkugel" besonderes Interesse — etwa bezüglich der Anwesenheit von (1 1 1)-Ebenen — besteht, kann man ihn auf beliebig vielen unabhängigen Aufnahmen sichtbar machen und ihn so immer wieder an verschiedenen Stellen des (1 1 1)-Kreises vermessen. Wie die Fig. 327 zeigt, erscheint nämlich der Punkt P auf allen Aufnahmen, deren Primärstrahl auf einem Punkte des gestrichelt gezeichneten Kreises K — mit dem Öffnungswinkel von $(90 - \vartheta_{111})$ um die Richtung $\varDelta P$ — einfällt.

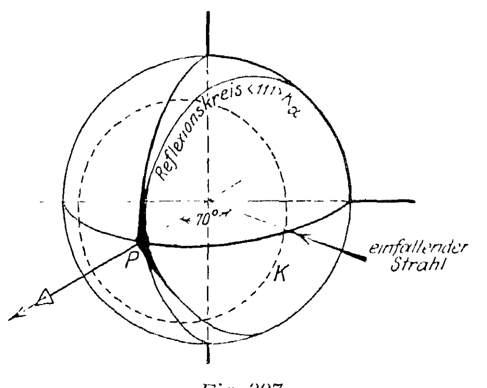


Fig. 327.
Der Punkt P erscheint auf allen Diagrammen, bei denen der einfallende Strahl auf dem gestrichelten Kreis K liegt.

Tabelle 68.

Systematik der Anisotropieklassen (nach K. WEISSENBERG).

Bezeichnung	Symmetrieelemente	Achsenwinkel
1. Pyramidenklasse	$3\,(+)\,\mathfrak{A}_{(\nu)}\left((+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\text{ für }\nu = 2\,\text{m}\right)$ (ν = beliebige ganze Zahl)	—
2. ungeradzählige Doppelpyramidenklasse	$3\,(+)\,\mathfrak{A}_{(\nu)}\,(+)\,\nu\cdot\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)$ ($\nu = 2\,\text{m} + 1$)	$\sphericalangle\,\mathfrak{A}_{(\nu)},\mathfrak{A}_{(2)} = 90^0$; $\sphericalangle\,\mathfrak{A}_{(2)}\,\mathfrak{A}_{(2)} = 180^0;\ \varkappa\cdot\frac{180^0}{\nu};\ \left(180^0 - \varkappa\cdot\frac{180^0}{\nu}\right)$
3. Tetraederklasse	$3\,(+)\,4\,\mathfrak{A}_{(3)}\,(+)\,3\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)$	wie im kubisch-tetraedrischen Kristallsystem
4. geradzählige Doppelpyramidenklasse	$3\,(+)\left(\mathfrak{A}_{\nu}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)(+)\,\frac{\nu}{2}\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\,(+)\,\frac{\nu}{2}\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)\right)$ $\nu = 2\,\text{m}$	$\sphericalangle\,\mathfrak{A}_{(\nu)}\,\mathfrak{A}_{(2)} = 90^0$; $\sphericalangle$ zwischen gleichwertigen $\mathfrak{A}_{(2)}$: $180^0;\ \varkappa\cdot\frac{360^0}{\nu};\ 180^0 - \varkappa\cdot\frac{360^0}{\nu}$; $\sphericalangle$ zwischen ungleichwertigen $\mathfrak{A}_{(2)}$: $\varkappa\cdot\frac{180^0}{\nu};\ 180^0 - \varkappa\cdot\frac{180^0}{\nu}$
5. Oktaeder- oder Würfelklasse	$3\,(+)\,3\left(\mathfrak{A}_{(4)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)(+)\,4\,\mathfrak{A}_{(3)}\,(+)\,6\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)$	wie im kubisch holoedischen Kristallsystem
6. Ikosaeder- oder Dodekaederklasse	$3\,(+)\,6\,\mathfrak{A}_{(5)}\,(+)\,10\,\mathfrak{A}_{(3)}\,(+)\,15\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)$	wie beim Pentagondodekaeder
7. Doppelkegelklasse	$3\,(-)\,6\,\mathfrak{A}_{(\infty)}\,(-)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\,(+)\,\infty\left(\mathfrak{A}_{(2)}\,(+)\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.\right)$	$\sphericalangle\,\mathfrak{A}_{\infty}\,\mathfrak{A}_{(2)} = 90^0$; $\sphericalangle\,\mathfrak{A}_{(2)}\,\mathfrak{A}_{(2)}$ = beliebig
8. Kugelklasse	$3\,(-)\,\infty\,\mathfrak{A}_{(\infty)}\,(-)\,\infty\,\mathfrak{S}.\mathfrak{E}.$	$\sphericalangle\,\mathfrak{A}_{(\infty)},\mathfrak{A}_{(\infty)}$ = beliebig

Als Ergebnis einer derartigen systematischen Absuchung liegt schließlich für jede der wichtigeren Netzebenen eine geometrische Übersicht vor, die man kurz als eine Geographie der stereographischen Kugel in bezug auf die Repräsentationspunkte bezeichnen könnte: Alle Bereiche mit dichtem Belag von Repräsentationspunkten lassen sich abgrenzen, durch Schichtlinien bezüglich der Belegungsdichte charakterisieren und bilden die „Polfigur“ der betreffenden Netzebene in dem untersuchten Präparat. Sie ist das unmittelbare Ergebnis der experimentellen Untersuchung.

Die Erfahrung lehrt nun, daß bei gleichem Material unter gleichen äußeren Verhältnissen (etwa gleiche Beanspruchung) sich in dem Objekt stets die gleiche Polfigur vorfindet: Sie ist also für das Material und seine Vorgeschichte charakteristisch.[1] Man wird daher über die Beschreibung der „Lagenkugel“ hinaus Beziehungen zwischen der Polfigur und den Hauptwachstums- bzw. Hauptbeanspruchungsrichtungen aufsuchen und hierdurch die erstere in bezug auf ein physikalisch bedeutsames Koordinatensystem orientieren. Dabei zeigt sich, daß fast stets physikalisch ausgezeichnete Richtungen mit Häufigkeitsstellen in den Polfiguren der wichtigsten kristallographischen Netzebenen nahe zusammenfallen.

Das endgültige Ergebnis der geometrisch-röntgenometrischen Untersuchung besteht also in vollständigen Polfiguren der wichtigsten Netzebenen, deren rationelle Orientierung fast stets Beziehungen zwischen wichtigen kristallographischen Achsen und physikalisch ausgezeichneten Richtungen erkennen läßt [126].

B. Die Streuung monochromatischer Röntgenstrahlen an kleinen Kriställchen; Bestimmung der Teilchengröße.

Die Gleichung (65) auf S. 310 gibt die Halbwertsbreite der Interferenzkurve eines Gitters von N-Punkten an, wenn man den Betrachtungen die elementare Theorie der Interferenzen zugrunde legt. Man sieht aus dieser Gleichung, daß man die Zahl der bei der Interferenz zusammenwirkenden Teilchen aus der im Winkelmaß gemessenen Halbwertsbreite berechnen kann. Diese Berechnung ist natürlich nur dann möglich, wenn die Teilchen so klein sind, daß die durch die Dispersionstheorie geforderte Winkelbreite der Reflexion klein ist gegen die durch die Teilchengröße bedingte. Wenn die Teilchen so groß werden, daß die Wechselwirkung der Dipole aufeinander in Frage kommt und eine merkliche Extinktion des Primärstrahles eintritt, sind die Formeln der elementaren Theorie auf sie nicht mehr anwendbar, und damit fällt auch die Berechnung der Teilchengröße aus der Halbwertsbreite weg.

Es gibt aber Fälle — z. B. kolloidal verteilte Metalle oder auch natürlich vorkommende organisch gewachsene Kristallitgefüge —, in welchen man von vornherein Grund hat, anzunehmen, daß die Teilchen, wenn man sie würfelförmig annimmt, Kantenlängen von nur etwa 10^2 bis 10^3 Å besitzen. In solchen Fällen wird die Breite der Interferenzkurve $J = f(p, \delta)$ bereits so beträchtlich, daß sie einer experimentellen Messung zugänglich ist. Die Halbwertsbreite B_{hkl} einer Reflexion (hkl) ist dann im Falle würfelförmiger Kriställchen eines kubischen Gitters mit der verwendeten Wellenlänge λ und der Kantenlänge w der würfelförmig gedachten Kristalliten durch die Beziehung

$$B_{hkl} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{w} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta_{hkl}} \quad \text{verknüpft.} \qquad (1)$$

[1] Es ist allerdings der eindeutige Zusammenhang nicht in allen Fällen gewährleistet, sondern es können unter Umständen die gleichen Polfiguren auch auf verschiedene Weisen entstehen.

Hierin bedeuten

B_{hkl} = Halbwertsbreite der Reflexion $(h\,k\,l)$ im Winkelmaß,
λ = verwendete Wellenlänge in Ångström,
w = mittlere Würfelkantenlänge der Teilchen,
ϑ_{hkl} = Glanzwinkel der Ebene $(h\,k\,l)$.

Zu dieser Breite B, die im Winkelmaß gemessen ist, deren absolute Größe daher mit steigendem Abstand Kristall—Film zunimmt, tritt noch eine Eigenbreite b des bestrahlten Präparates, die davon herrührt, daß sich das Stäbchen in seiner ganzen Dicke auf dem Film abbildet. Diese Breite ist von der Entfernung Kristall—Film dann unabhängig, wenn man völlig paralleles Röntgenlicht als Primärstrahl benutzt, sie hängt vom Ablenkungswinkel nicht ab, wenn man das Präparat als völlig durchsichtig gegen die einfallende Strahlung ansehen kann. In solchen Fällen kann man die Eigenbreite des Präparates von der durch die Teilchengröße bedingten Winkelbreite trennen, die letztere gesondert vermessen und aus ihr die Teilchengröße annähernd berechnen.

Hierzu kann man entweder die tatsächliche Halbwertsbreite, wie man sie aus einer Photometerkurve des Films erhält, durch Division mit dem Radius auf Winkelbreite umrechnen und als Funktion des Ablenkungswinkels $2\,\vartheta$ auftragen. Man erhält hierbei ein Diagramm von der Art des in Fig. 328 gezeichneten.

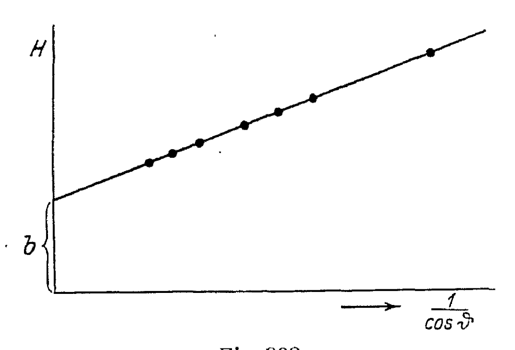


Fig. 328.
Gesamte Winkelbreite H als Funktion von $\frac{1}{\cos\vartheta}$.

Verlängert man die durch die experimentellen Punkte gegebene Kurve bis zur H-Achse, so erhält man die Breite b der Reflexion unter dem Ablenkungswinkel Null Grad, das ist die Eigenbreite des Präparates. Die gesamte Breite einer Reflexion ist dann gegeben durch

$$H_{hkl} = B_{hkl} + b = b + 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{w} \cdot \frac{1}{\cos\vartheta_{hkl}}\,. \tag{2}$$

Man kann aus der Fig. 328 leicht die Eigenbreite bestimmen und von jeder einzelnen Reflexionsbreite abziehen. Hat man aus einer Reflexion die Teilchengröße bestimmt, so können alle anderen als Kontrolle hierfür herangezogen werden: sie müssen auf der in der Figur gezeichneten Geraden liegen.

Man kann auch für jede einzelne Reflexion nicht die Halbwertsbreite, sondern die Verbreiterung messen, die man erhält, wenn man die Reflexion auf zwei konzentrischen Filmen in verschiedener Entfernung auffängt. Zu diesem Zweck verwendet man eine Kammer, die für zwei konzentrische Filme Raum gibt, deren einer einen Durchmesser von 57,2 mm hat, während der andere einen Durchmesser von 114,4 mm besitzt. Man mißt die Breite der korrespondierenden Reflexionen auf zwei Filmen, sie seien B_1 und B_2. Durch Substraktion erhält

man die Verbreiterung $B_1 - B_2$ und durch Division durch die Differenz der Abstände δ die Winkelbreite

$$B = \frac{B_1 - B_2}{\delta}$$

der Reflexionen. Wenn man früher die durch die Divergenz der Blende bedingte Verbreiterung in einem Vorversuch festgestellt hat, kann man durch Subtraktion dieser Größe die wahre Winkelbreite der einzelnen Reflexionen bestimmen und aus ihr mit Hilfe der Gleichung (1) die Teilchengröße berechnen. Es muß hier allerdings betont werden, daß in Wirklichkeit die Eigenbreite des Präparates und die durch die Teilchengröße bedingte Winkelbreite sich nicht einfach additiv überlagern; auch dann nicht, wenn man die Absorption vernachlässigt. Da aber derartige Berechnungen stets nur den Charakter einer mehr oder weniger rohen Abschätzung tragen, erscheint es nicht nötig, an dieser Stelle auf die Ableitung genauerer Formeln einzugehen [127].

Neben den Interferenzerscheinungen, die durch die in Kristallen vorhandenen scharfen Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Atomen des Gitters zustande kommen, beobachtet man auch in der azimutalen Verteilung der von Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern gestreuten Röntgenstrahlintensität charakteristische Maxima, die sich am besten als Interferenzerscheinungen deuten lassen. Der Umstand, daß hierbei immer nur zwischen verhältnismäßig kleinen Gruppen von Molekeln feste Phasenbeziehungen bestehen, hat zur Folge, daß die von Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern herrührenden Interferenzerscheinungen wesentlich unschärfer sind als die Kristallinterferenzen. Sie bestehen meist aus mehreren mehr oder weniger verwaschenen DEBYE-SCHERRER-Kreisen, für deren Zustandekommen mehrere Erklärungen vorgeschlagen wurden, von denen aber keine die vorliegende Erfahrung befriedigend wiedergibt. Da es beim heutigen Stande der Dinge nicht möglich ist, aus solchen Interferenzerscheinungen quantitative Schlüsse auf die innere Struktur der Substanzen zu ziehen, an denen sie hervorgerufen werden, soll hier nicht näher auf ihre Beschreibung eingegangen werden. Hinweise auf die Originalliteratur finden sich in Note [128].

Neben den bisher erwähnten Anwendungsmöglichkeiten der Röntgenstrahlen kommen auch noch weniger quantitative Aussagen in Betracht, die man häufig machen kann; die wichtigsten dieser Aussagen sind folgende:

1. Man kann durch Aufnahme monochromatischer „Pulverdiagramme“ feststellen, ob eine vorgegebene Substanz amorph oder kristallinisch ist, bzw. in welchem Zustand der Kristallisation sie sich befindet. Substanzen, in denen feste periodische Phasenbeziehungen nur zwischen kleinen Gruppen bestehen (amorphe Körper), geben zu Flüssigkeitsdiagrammen Anlaß, kleinkristalline Aggregate zu Interferenzkegeln von beträchtlicher Winkelbreite. In dem Maße, in welchem sich die Zahl der zu einem Kristalliten gehörenden Atome vergrößert, nimmt die Winkelbreite der Interferenzkegel ab. Der ideale Einkristall — welcher das Endglied dieser Reihe darstellt — zeigt dann nur mehr die von der Dispersionstheorie geforderte „dynamische Interferenzbreite“ [129].

2. Häufig kann es von großem Wert sein, das Vorhandensein bestimmter Kristallgittertypen in dem zu untersuchenden Präparat festzustellen. So gestattet z. B. die Pulvermethode ein Gemisch von KCl und NaF von einem Gemisch von NaCl und KF rasch und sicher zu unterscheiden. Wenn sich in einem System durch chemische Umsetzungen eine neue kristallisierte Phase bildet, läßt sich ihr Vorhandensein an dem Auftreten der ihr zugehörigen neuen Interferenzlinien erkennen. Die Frage nach der Natur der Mischkristalle, der Legierungen und der Metallverbindungen hat in neuerer Zeit auf röntgenographischem Wege große Förderung erfahren [130].

3. Die Gleichung

$$\mathfrak{z} = \frac{V \cdot s}{L \cdot M}$$

verknüpft die Dichte s und das Molekulargewicht M der untersuchten Substanz mit dem experimentell sehr genau meßbaren Basisvolumen V und mit der Zahl $\mathfrak{z}$ der im Elementarkörper enthaltenen Molekeln. Da $\mathfrak{z}$ immer ganzzahlig sein muß und sein Wert meist feststeht, läßt sich aus dem Molekulargewicht die Dichte und aus der Dichte einer Substanz ihr Molekulargewicht (bzw. das Atomgewicht) berechnen. Wenn Mischkristallbildungen ausgeschlossen sind, kommt es auf die „chemische Reinheit" der Substanz hierbei gar nicht an. Denn es ist gleichgültig, welche Verunreinigungen neben den reflektierenden Kriställchen noch vorhanden sind, wenn nur diese selbst das der reinen Substanz zukommende Gitter besitzen [131].

4. Verändert sich ein Gitter infolge chemischer oder physikalischer Eingriffe, so ist man mit Hilfe der Interferenzerscheinungen in der Lage, die Art dieser Veränderung quantitativ zu studieren. Eine Verschiebung der Interferenzlagen läßt auf eine Veränderung der Elementarkörpergröße, eine Veränderung der Intensitäten auf Verschiebung von Beugungszentren schließen. Treten neue Interferenzmaxima auf, so ist dies ein Hinweis auf das Vorhandensein eines neuen Gittertyps [132].

Bei all diesen Anwendungen werden qualitative Schlüsse aus der Lage, Intensität und Winkelbreite der Interferenzmaxima gezogen, deren Bedeutung und Tragweite unmittelbar klar sind, wenn man das Zustandekommen der Röntgeninterferenzen versteht.

Eine weitere wichtige Anwendungsmöglichkeit der Röntgenstrahlen, die in der Technik steigende Verwendung findet, ist die Untersuchung gegossener Metallteile. Es ist klar, daß gashaltige Hohlräume im Schattenbild zum Ausdruck kommen, wenn sich die Absorption an dieser Stelle genügend von der Absorption der Umgebung unterscheidet. Auf diese Weise lassen sich Hohlräume und Lunker, sowie Verunreinigungen von anderen Absorptionskoeffizienten feststellen, wenn sie nicht zu gering sind. Es kommt bei diesen Untersuchungen immer darauf an, sehr geringe Schwärzungsunterschiede sichtbar und wenn möglich, meßbar zu machen. Hierbei sind eine Reihe wichtiger Umstände zu beachten, besonders ist die Streustrahlung sehr sorgfältig abzuschirmen. Unter günstigen Verhältnissen lassen sich auf diese Weise bei Al 0,3 mm auf 100 mm, bei Fe 0,15 bei 60 mm Gesamtdicke noch nachweisen. Hohlräume, deren Durchmesser diese Größen überschreitet, können also nach diesem Verfahren noch entdeckt werden [133].

Wenn diese verschiedenen qualitativen Verwendungen der Röntgenstrahlen hier nurangedeutet sind, so hat dies seinen Grund nicht in ihrer mangelnden Bedeutung. Vielmehr sind es zum Teil gerade diese Methoden, die eine zukünftige allgemeine Verwendung der Röntgenstrahlen in der Chemie und Technik zur Folge haben werden. Aber die Voraussetzungen für ihre Handhabung, die von Fall zu Fall variiert, ist in den Abschnitten der vorliegenden Darstellung schon enthalten: Eine gut funktionierende Röntgenlichtquelle, eine gründliche Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Röntgenstrahlen und ein klares Verständnis der Beugungserscheinungen. Es schien daher dem Verfasser wichtiger zu sein, diese Voraussetzungen recht gründlich zu vermitteln, als sich allzusehr in die Darstellung detailreicher Arbeitsweisen zu verlieren. Demjenigen, der die genannten Voraussetzungen beherrscht, wird es nicht schwer fallen, die richtige Verwendung der Röntgenstrahlen bei allen Gelegenheiten wahrzunehmen, die sich ihm im Laufe seiner Untersuchungen bieten.

Einige wichtige Konstanten und Tabellen.

Ladung des Elektrons e { im elektrostatischen System $= 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, im elektromagnetischen System $= 1{,}59 \cdot 10^{-20}$,

Masse des Elektrons m_0 $= 8{,}98 \cdot 10^{-28}$ g,

Masse des H-Atoms m_H $= 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g,

Lichtgeschwindigkeit c $= 2{,}998 \cdot 10^{10}$ cm·sec^{-1},

PLANCKsche Konstante h $= 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ erg·sec,

BOLTZMANNsche Konstante k $= 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg·grad^{-1},

LOSCHMIDTsche Zahl N $= 6{,}06 \cdot 10^{23}$,

Streukoeffizient des Elektrons σ_0 $= 6{,}63 \cdot 10^{-25}$,

Rydbergkonstante für Wasserstoff $R = 109\,677{,}7$ cm^{-1}.

Tabelle 69.

Konstanten einiger wichtiger Spektrometerkristalle.

Kristall	Fläche	d in Å.	lg 2 d
Steinsalz . . .	Spaltfläche	2,814000	0,7503541
Kalkspat . . .	,,	3,02904	0,7823347
Karborund . .	0 0 1	2,49	0,6975
Quarz	1 0 0 0	4,247	0,92908
Gips	Spaltfläche	7,578	1,18056
$K_4Fe(CN)_6$ . .	1 0 0	8,408	1,22572
Zucker	1 0 0	10,57	1,32512
Glimmer . . .	Spaltfläche	9,93	1,29823
Al_2O_3	0 0 1	11,240	1,35180

Tabelle 70.

Funkenschlagweiten s zwischen Kugeln von 12,5 cm Durchmesser.

s in cm	Spannung in Kilovolt	s in cm	Spannung in Kilovolt	s in cm	Spannung in Kilovolt
0,1	4,6	0,7	23,3	4	110
0,2	8,0	0,8	26,2	5	131
0,3	11,3	0,9	29,1	10	213
0,4	14,4	1,0	32,0	15	265
0,5	17,4	2,0	60,0	20	299
0,6	20,4	3,0	85,7		

Tabelle 71.

Die Anregungsspannungen der härtesten Liniengruppen der verschiedenen Röntgenserien in Kilovolt (nach M. SIEGBAHN).

Element	K	L	M	N	Element	K	L	M	N
92 U	115	21,7	5,54	1,44	60 Nd	43,6	7,12	1,58	0,32
90 Th	109	20,5	5,17	1,33	59 Pr	41,9	6,83	1,51	0,30
83 Bi	90,1	16,4	4,01	0,96	58 Ce	40,3	6,54	1,43	0,29
82 Pb	87,6	15,8	3,85	0,89	57 Lu	38,7	6,26	1,36	0,27
81 Tl	85,2	15,3	3,71	0,86	56 Ba	37,4	5,99	1,29	0,25
80 Hg	82,9	14,8	3,57	0,82	55 Cs	35,9	5,71	1,21	0,23
79 Au	80,5	14,4	3,43	0,79	53 J	33,2	5,18	1,08	0,19
78 Pt	78,1	13,9	3,30	0,71	52 Tl	31,8	4,93	1,01	0,17
77 Ir	76,0	13,4	3,17	0,67	51 Sb	30,4	4,69	0,94	0,15
76 Os	73,8	13,0	3,05	0,64	50 Sn	29,1	4,49	0,88	0,13
74 W	69,3	12,1	2,81	0,59	49 In	27,9	4,28	0,83	0,12
73 Ta	67,4	11,7	2,71	0,57	48 Cd	26,7	4,07	0,77	0,11
72 Hf	65,4	11,3	2,60	0,54	47 Ag	25,5	3,79	0,72	0,10
71 Cp	63,4	10,9	2,50	0,51	46 Pd	24,4	3,64	0,67	0,08
70 Ad	61,4	10,5	2,41	0,50	45 Rh	23,2	3,43	0,62	0,07
69 Tu	59,5	10,1	2,31	0,47	44 Ru	22,1	3,24	0,59	0,06
68 Er	57,5	9,73	2,22	0,45	42 Mo	20,0	2,87	0,51	0,06
67 Ho	55,8	9,38	2,13	0,43	41 Nb	19,0	2,68	0,48	0,05
66 Dy	53,8	9,03	2,04	0,42	40 Zr	18,0	2,51	0,43	0,05
65 Tb	52,0	8,70	1,96	0,40	39 Y	17,0	2,36		
64 Gd	50,3	8,37	1,88	0,38	38 Sr	16,1	2,19		
63 Eu	48,6	8,04	1,80	0,36	37 Rb	15,2	2,05		
62 Sm	46,8	7,73	1,72	0,35	35 Br	13,5	1,77		

Element	K	L	Element	K	Element	K
34 Se	12,7	1,64	Co	7,71	Ca	4,03
34 As	11,9	1,52	Fe	7,10	K	3,59
32 Ge	11,1	1,41	Mn	6,54	Cl	2,82
31 Ga	10,4	1,31	Cr	5,98	S	2,46
30 Zn	9,65	1,20	Va	5,45	P	2,14
29 Cu	8,86		Ti	4,95	Si	1,83
28 Ni	8,29		Sc	4,49	Al	1,55

Tabelle 72.

Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit v der Kathodenstrahlen, Anregungsspannung V der Röhre und Wellenlänge λ der härtesten entstehenden Röntgenstrahlen.

$\beta = \frac{v}{c}$; m = Masse, m_0 = Ruhmasse des Elektrons.

β	$\frac{m}{m_0}$	V in Volt	λ in ÅE.	β	$\frac{m}{m_0}$	V in Volt	λ in ÅE.
0,06	1,002	916	13,38	0,6	1,250	127100	0,0965
0,08	1,003	1640	7,50	0,7	1,400	203500	0,0603
0,1	1,005	2560	4,785	0,8	1,667	339000	0,0362
0,15	1,011	5820	2,11	0,85	1,898	456800	0,0268
0,2	1,021	10480	1,17	0,90	2,294	658100	0,0186
0,3	1,048	24550	0,499	0,95	3,203	1120000	0,0109
0,4	1,091	46320	0,265	0,97	4,113	1580000	0,00775
0,5	1,155	78640	0,156	0,99	7,089	3100000	0,00396

Tabelle 73.
Periodisches System der Elemente.

1	2	3	4	5	6	7	8
1 H 1,008							2 He 4,00
3 Li 6,9	4 Be 9,0	5 B 10,9	6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,0	12 Mg 24,3	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	17 Cl 35,5	18 Ar 39,9

1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	8a	8a	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b
19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 45,1	22 Ti 48,1	23 Va 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 59,0	28 Ni 58,7	29 Cu 63,6	30 Zn 65,4	31 Ga 70,1	32 Ge 72,5	33 As 75,0	34 Se 79,2	35 Br 79,9	36 Kr 82,9
37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 Ma ?	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,47	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 J 126,9	54 Xe 130,2
55 Cs 132,8	56 Ba 137,4	Seltene Erden s. unten	72 Hf 179	73 Ta 181,5	74 Wo 184,0	75 Re ?	76 Os 190,9	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210	85 ? ?	86 Em 222
87 ? ?	88 Ra 226,0	89 Ac ?	90 Th 232,1	91 Pa ?	92 U 238,2												

Seltene Erden:

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 ?	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Lu	71 Yb
139,0	140,3	180,9	144,3	?	150,4	152,0	157,3	159,2	162,5	163,5	167,7	169,4	173,5	175,0

Erläuterungen zu der Tabelle 52.

Bei röntgenographischen Strukturbestimmungen ist es notwendig, für jede einzelne Raumgruppe folgendes zu wissen:

1. die Zähligkeiten der in dieser Raumgruppe geometrisch möglichen Punktlagen, nebst ihren Freiheitsgraden.

2. die Eigensymmetrien dieser Punktlagen.

3. die Koordinaten für jede einzelne Punktlage.

Die beiden ersten Angaben sind in der vierten Haupttabelle in P. NIGGLIS Buch[1]) enthalten, während die explizite Angabe der einzelnen Koordinatenwerte dort nicht vorhanden ist. Diese findet sich andererseits in den Tabellen von R. W. G. WYCKOFF[2]) auf S. 48—169, wo wiederum die Eigensymmetrien der Punktlagen nicht angegeben sind. Es schien daher zweckmäßig zu sein, diese beiden Tabellen in eine einzige zusammenzuziehen, die alles enthält, was man bei Strukturbestimmungen notwendig braucht. Im einzelnen sei folgendes bemerkt:

A. Die erste Spalte der Tabelle enthält die Benennung der Kristallklasse nach der GROTHschen Bezeichnungsweise.

B. Die zweite Spalte enthält die Bezeichnung der Raumgruppen nach der von P. NIGGLI, l. c., eingehaltenen Bezeichnungsweise.

C. In der dritten Spalte sind die Translationsgruppen der betreffenden Raumgruppen angegeben, wobei die von A. SCHÖNFLIES in seinem Buch: „Theorie der Kristallstruktur" gewählte Bezeichnungsweise beibehalten wurde.

D. Die vierte, fünfte, sechste und siebente Spalte enthält für sämtliche Raumgruppen die Angaben der Zähligkeiten und Eigensymmetrien der Punktlagen im Anschluß an die NIGGLIschen Tabellen.

Wünscht man z. B. zu wissen, welche geometrisch möglichen Anordnungen von Punkten es in der Raumgruppe V_d^4 gibt, so erfährt man aus der Tabelle zunächst, daß diese Gruppe einfach primitive tetragonale Translationsgruppe besitzt und fünf verschiedene Punktlagen enthält, zwei davon sind zweizählig ohne Freiheitsgrad und haben die Eigensymmetrie S_4, zwei sind vierzählig mit einem Freiheitsgrad und mit der Eigensymmetrie C_2, eine ist achtzählig mit drei Freiheitsgraden und der Eigensymmetrie C_1.

Wie bei P. NIGGLI, l. c., wurde nur bei den Punktlagen ohne Freiheitsgrad die voneinander verschiedenen Möglichkeiten gleichzähliger Punktlagen mit gleicher Eigensymmetrie getrennt aufgeführt, während beim Vorhandensein eines oder mehrerer Freiheitsgrade die betreffende Punktlage in der fünften oder sechsten Rubrik bloß einmal hingeschrieben und durch eine Anmerkung auf das Vorhandensein mehrerer verschiedener Lagen aufmerksam gemacht wurde. Dieses inkonsequente Vorgehen hat folgenden (praktischen) Grund: Wenn man in einer Raumgruppe Atome zu lokalisieren hat, muß man genau wissen, wieviel Möglichkeiten ohne Freiheitsgrad es überhaupt gibt, denn wenn diese Möglichkeiten einmal besetzt sind, so ist eine weitere Lokalisierung von Punktlagen ohne

---

[1]) P. NIGGLI, Geom. Kristallogr. d. Diskontinuum, 1919, Verlag Bornträger.

[2]) RALPH W. G. WYCKOFF, The analyt. expr. of the results of the theory of spacegroups, Washington, Oktober 1922.

Freiheitsgrad nicht mehr möglich. Sind jedoch ein oder mehrere Freiheitsgrade vorhanden, so kann man infolge des stetig variierbaren Parameters beliebig viele Atome in diese Punktlage bringen, es braucht also nicht auf eine bestimmte Zahl von Lokalisierungsmöglichkeiten aufmerksam gemacht werden.

In diesen vier Spalten der Tabellen sind die WEISSENBERGschen Symmetriehauptgruppen[1]) fett gedruckt. Es sind, wie auf Seite 437 hervorgehoben ist, all diejenigen Punktlagen, in denen Molekülschwerpunkte lokalisiert werden können. Sie wurden der Tabelle 4 der zitierten WEISSENBERGschen Arbeit entnommen. Es ist zu bemerken, daß alle fett gedruckten Punktsymmetriegruppen auch Symmetriehauptgruppen sind, nur bei denen mit * bezeichneten Symmetriegruppen sind von den verschiedenen möglichen Punktsymmetriegruppen nur diejenigen Symmetriehauptgruppen, die von keinem anderen Punktsymmetrieelement geschnitten werden. Die fettgedruckten Punktlagen decken sich mit den in der 6. Spalte der Tabelle 67 angegebenen Symbolen.

E. In der nächsten Spalte der Tabelle sind durch Zahlenhinweise auf die Tabelle 52a die Koordinaten sämtlicher in den Spalten 4, 5, 6 und 7 enthaltenen Gitterkomplexe explizit wiedergegeben. Dem praktischen Ziel der vorliegenden Darstellung entsprechend wurde dabei ein Mittelweg eingeschlagen, zu dessen Rechtfertigung folgendes bemerkt sei: In den Tabellen von WYCKOFF, l. c., ist jede einzelne Punktlage vollständig hingeschrieben, wozu etwa 120 Druckseiten nötig sind. Andererseits sind in den erwähnten Tabellen von P. NIGGLI nur die Punktlagen ohne Freiheitsgrad und die Punktlagen allgemeinster Zähligkeit direkt angegeben, während man sich die anderen aus der ausführlichen Angabe der Symmetrieelemente im dritten Kapitel leicht berechnen kann. In der vorliegenden Tabelle wurde ein Mittelweg gewählt, indem die wichtigsten Punktlagen explizit angeschrieben wurden und die in einfacher Weise aus ihnen hervorgehenden mit Hilfe von Symbolen angedeutet worden sind.

Die verwendeten Symbole sind folgende:

a) Es bedeutet z. B. 497 *i*, daß die in 497 angegebene einzählige Punktlage $x\,y\,z$ durch Inversion in die zweizählige $x\,y\,z$, $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}$ übergeht. 309 *i* bedeutet in analoger Weise, daß die Punktlage

$$\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,u,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u+\tfrac{1}{2}$$

übergeht von der vierzähligen in die achtzählige Punktlage, die entsteht, wenn man zu 309 dieselbe Punktlage mit verkehrtem Vorzeichen hinzufügt, also

$$\tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,u,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\bar{u},\ \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\bar{u},\ \tfrac{1}{3}\,\tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{2}-u,\ \tfrac{2}{3}\,\tfrac{1}{3}\,\tfrac{1}{2}-u$$

b) Es bedeuten die Symbole $a\,k\,z$, $b\,k\,z$, $c\,k\,z$, daß aus den angegebenen Punktlagen eine doppelt so vielzählige durch Addition von $\tfrac{1}{2}\,0\,0$, bzw. $0\,\tfrac{1}{2}\,0$ bzw. $0\,0\,\tfrac{1}{2}$ hervorgeht, allgemein gesagt, die Punktlagen, die durch Zentrierung der *a*- bzw. *b*- bzw. *c*-Kante hervorgehen. Für die Punktlage 154 ($0\,0\,u$) ergeben sich somit die folgenden neuen Punktlagen:

154 *akz* $0\,0\,u,\ \tfrac{1}{2}\,0\,u;$
154 *bkz* $0\,0\,u,\ 0\,\tfrac{1}{2}\,u;$
154 *ckz* $0\,0\,u,\ 0\,0\,u+\tfrac{1}{2}$

c) Durch die Symbole *az*, *bz*, *cz* wird die Punktlage wiedergegeben, die aus den einfachen Lagen entsteht durch Zentrierung der *b*, *c*- bzw. *a*, *c*- bzw. *a*, *b*-Fläche. Es ist in diesem Falle zu den angegebenen Koordinaten $0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}$ bzw. $\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2}$ bzw. $\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0$ zu addieren, um die Koordinaten derjenigen Lage zu bekommen, die aus der ersten durch Flächenzentrierung hervorgehen. Es gehen z. B. aus der Punktlage 91:

$$0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8},\ 0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{7}{8}$$

---

[1]) K. WEISSENBERG, Zeitschr. f. Kristallogr., **62**, Heft 1/2, 1925.

durch Flächenzentrierung folgende neue Punktlagen hervor:

$$\begin{aligned}&91\,az\ 0\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{8},\ 0\tfrac{1}{4}\tfrac{7}{8},\ 0\tfrac{1}{4}\tfrac{5}{8},\ 0\tfrac{3}{4}\tfrac{3}{8};\\ &91\,bz\ 0\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{8},\ 0\tfrac{1}{4}\tfrac{7}{8},\ \tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4}\tfrac{5}{8},\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4}\tfrac{3}{8};\\ &91\,cz\ 0\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{8},\ 0\tfrac{1}{4}\tfrac{7}{8},\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{8},\ \tfrac{1}{2}\tfrac{3}{4}\tfrac{7}{8};\end{aligned}$$

d) Eine raumzentrierte Punktlage geht aus der gewöhnlichen durch Addition von $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ hervor, das Symbol lautet rz. Zum Beispiel geht aus 404:

$$u\,v\,0,\ \bar{u}\,\bar{v}\,\tfrac{1}{2}$$

hervor:

$$404\,rz:\ u\,v\,0,\ \bar{u}\,\bar{v}\,\tfrac{1}{2},\ u+\tfrac{1}{2}\,v+\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-u\,\tfrac{1}{2}-v\,0.$$

e) Ist eine Punktlage allseitig flächenzentriert, so bedeutet das Symbol fz, daß aus der $n$zähligen Punktlage eine $4n$zählige durch Addition von $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ bestimmt wird. Aus der Punktlage 1 (0 0 0) entsteht dann:

$$1fz = 0\,0\,0,\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0,\ \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2},\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}.$$

f) Das Symbol 331 $\{u\,u\}\,i$ bedeutet, daß in der Punktlage 331 nur die beiden u-Koordinaten Inversion erfahren, der Rest aber unbeeinflußt bleibt. Dieses Symbol wurde bloß in hochzähligen Punktlagen angewendet, die durch die anderen verwendeten Symbole nicht genügend vereinfacht werden konnten. Es entsteht aus einer $n$zähligen eine $2\,n$zählige Punktlage.

Die Punktlage 331 lautet:

$$u,\ u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4};\ u,\ \tfrac{1}{2}-u,\ \tfrac{1}{4};\ u+\tfrac{1}{2},\ u,\ \tfrac{3}{4};\ u+\tfrac{1}{2},\ \bar{u},\ \tfrac{1}{4}.$$

Aus ihr wird durch:

$$\begin{aligned}331\,\{u\,u\}\,i:\ &u,\ u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4};\ u,\ \tfrac{1}{2}-u,\ \tfrac{1}{4};\ u+\tfrac{1}{2},\ u,\ \tfrac{3}{4};\ u+\tfrac{1}{2},\ \bar{u},\ \tfrac{1}{4};\\ &\bar{u},\ \tfrac{1}{2}-u,\ \tfrac{3}{4};\ \bar{u},\ u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{2}-u,\ \bar{u},\ \tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{4}-u,\ u,\ \tfrac{1}{4}.\end{aligned}$$

Es ist klar, daß in der hier gewählten Symbolik eine gewisse Willkür liegt. Durch die Natur der Sache erschiene vielmehr die Wahl folgender Darstellung zu bevorzugen:

1. Entweder man führt als Symbole nur die bei den Translationsgruppen vorkommenden Zusatztranslationen ein, also nur die Innenzentrierung, Flächenzentrierung und allseitige Flächenzentrierung. Diese Abkürzung der Wyckoffschen Tabelle erscheint praktisch nicht besonders geeignet, weil man hierdurch zu wenig Punktlagen reduziert. Es kommen nämlich so häufig kantenzentrierte, sowie flächen- und innenzentrierte Gitterkomplexe bei einfach primitiven Translationsgruppen vor, daß wir auf die Bequemlichkeit nicht verzichten wollten, diese in abgekürzter Weise darzustellen.

2. Oder man könnte von den Gitterkomplexen ohne Freiheitsgrad ausgehen und alle übrigen Punktlagen auf sie beziehen. Dabei hätte man wiederum eine sehr weitgehende Symbolik einzuführen, da es recht komplizierte Gitterkomplexe ohne Freiheitsgrad gibt. Dies schien uns wieder eine zu weitgehende Spezialisierung der Wyckoffschen Tabellen zu sein. Wie weit gerade die hier gewählte Symbolik berechtigt erscheint, wird die praktische Erfahrung beim Gebrauch dieser Tabellen bald zeigen, uns kam es jedenfalls darauf an, die Symbolisierung so zu wählen, daß das Hinschreiben jeder beliebigen Punktlage ohne komplizierte Rechnung sofort erfolgen kann.

Daß dies auch bei komplizierten und hochzähligen Punktlagen der Fall ist, möge durch folgendes Beispiel gezeigt werden. Zu der in O_h^6 enthaltenen 64 zähligen Punktlage mit einem Freiheitsgrad, die das Symbol $[(333\,i)\,rz]fz$ besitzt, gelangt man, wenn man von der Punktlage 333:

$$u\,u\,u,\ u\,\bar{u}\,\bar{u},\ \bar{u}\,u\,\bar{u},\ \bar{u}\,\bar{u}\,u$$

ausgeht. Durch das Inversionssymbol i wird die Zähligkeit verdoppelt, wir kommen zu:

$$\left.\begin{array}{l} u\,u\,u,\; u\,\bar{u}\,\bar{u},\; \bar{u}\,u\,\bar{u},\; \bar{u}\,\bar{u}\,u, \\ \bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u},\; \bar{u}\,u\,u,\; u\,\bar{u}\,u,\; u\,u\,\bar{u} \end{array}\right. = 8$$

durch Raumzentrierung (rz) kommen wir zu weiteren 8 Koordinatenwerten:

$$\left.\begin{array}{l} u+\tfrac12\;u+\tfrac12\;u+\tfrac12,\; u+\tfrac12\;\tfrac12-u\;\tfrac12-u,\; \tfrac12-u\;u+\tfrac12,\; \tfrac12-u,\; \tfrac12-u\;\tfrac12-u\;u+\tfrac12, \\ \tfrac12-u\;\tfrac12-u\;\tfrac12-u,\; \tfrac12-u\;u+\tfrac12\;u+\tfrac12,\; u+\tfrac12\;\tfrac12-u\;u+\tfrac12,\; u+\tfrac12\;u+\tfrac12\;\tfrac12-u \end{array}\right. = 8$$

Durch allseitige Flächenzentrierung (fz) endlich kommen zu diesen 16 Punktlagen noch $3 \times 16 = 48$ neue hinzu:

$$\begin{array}{l}
u+\tfrac12\;u+\tfrac12\;u,\; u+\tfrac12\;\tfrac12-u\;u,\; \tfrac12-u\;u+\tfrac12\;u,\; \tfrac12-u\;\tfrac12-u\;u, \\
\tfrac12-u\;\tfrac12-u\;u,\; \tfrac12-u\;u+\tfrac12\;u,\; u+\tfrac12\;\tfrac12-u\;u,\; u+\tfrac12\;u+\tfrac12\;u, \\
u\;u\;u+\tfrac12,\; u\;\bar{u}\;\tfrac12-u,\; \bar{u}\;u\;\tfrac12-u,\; \bar{u}\;\bar{u}\;u+\tfrac12, \\
\bar{u}\;\bar{u}\;\tfrac12-u,\; \bar{u}\;u\;u+\tfrac12,\; u\;\bar{u}\;u+\tfrac12,\; u\;u\;\tfrac12-u, \\
u+\tfrac12\;u\;u+\tfrac12,\; u+\tfrac12\;u\;\tfrac12-u,\; \tfrac12-u\;u\;\tfrac12-u,\; \tfrac12-u\;\bar{u}\;u+\tfrac12, \\
\tfrac12-u\;\bar{u}\;\tfrac12-u,\; \tfrac12-u\;u\;u+\tfrac12,\; u+\tfrac12\;\bar{u}\;u+\tfrac12,\; u+\tfrac12\;u\;\tfrac12-u, \\
u\;u+\tfrac12\;u,\; u\;\tfrac12-u\;\bar{u},\; \bar{u}\;u+\tfrac12\;\bar{u},\; \bar{u}\;\tfrac12-u\;u, \\
\bar{u}\;\tfrac12-u\;\bar{u},\; \bar{u}\;u+\tfrac12\;u,\; u\;\tfrac12-u\;u,\; u\;u+\tfrac12\;\bar{u}, \\
u\;u+\tfrac12\;u+\tfrac12,\; u\;\tfrac12-u\;\tfrac12-u,\; \bar{u}\;u+\tfrac12\;\tfrac12-u,\; \bar{u}\;\tfrac12-u\;u+\tfrac12, \\
\bar{u}\;\tfrac12-u\;\tfrac12-u,\; \bar{u}\;u+\tfrac12\;u+\tfrac12,\; u\;\tfrac12-u\;u+\tfrac12,\; u\;u+\tfrac12\;\tfrac12-u, \\
u+\tfrac12\;u\;u,\; u+\tfrac12\;\bar{u}\;\bar{u},\; \tfrac12-u\;u\;\bar{u},\; \tfrac12-u\;\bar{u}\;u, \\
\tfrac12-u\;\bar{u}\;\bar{u},\; \tfrac12-u\;u\;u,\; u+\tfrac12\;\bar{u}\;u,\; u+\tfrac12\;u\;\bar{u}.
\end{array}$$

Es entsteht also aus der 4-zähligen Punktlage 333 ohne weiteres die 64 zählige $[(333\,i)\,rz]\,fz$.

Tabelle

Triklines

Kristallklasse	Raumgruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgrad.	3 Freiheitsgrad.
Pedial. Klasse	$\mathfrak{C}_1$	Γ_{tr}	—	—	—	$1 C_1$
Pinakoidale Klasse	$\mathfrak{C}_i$	Γ_{tr}	$1 C_i$, $1 C_i$, $1 C_i$, $1 C_i$, $1 C_i$, $1 C_i$, $1 C_i$, $1 C_i$;	—	—	$2 C_1$

Monoklines

Kristallklasse	Raumgruppe	Translat.-gruppe	Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgrad.	3 Freiheitsgrad.
Monoklin domatisch	$\mathfrak{C}_s^1$	Γ_m	—	—	$1 C_s$ [2])	$2 C_1$
	$\mathfrak{C}_s^2$	Γ_m	—	—	—	$2 C_1$
	$\mathfrak{C}_s^3$	Γ_m'	—	—	$2 C_s$	$4 C_1$
	$\mathfrak{C}_s^4$	Γ_m'	—	—	—	$4 C_1$
sphenoidisch	$\mathfrak{C}_2^1$	Γ_m	—	$1 C_2$ [3])	—	$2 C_1$
	$\mathfrak{C}_2^2$	Γ_m	—	—	—	$2 C_1$
	$\mathfrak{C}_2^3$	Γ_m'	—	$2 C_2$ [4])	—	$4 C_1$
Monoklin prismatisch	$\mathfrak{C}_{2h}^1$	Γ_m	$1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$, $1 C_{2h}$;	$2 C_2$ [5])	$2 C_s$ [6])	$4 C_1$
	$\mathfrak{C}_{2h}^2$	Γ_m	$2 C_i$, $2 C_i$, $2 C_i$, $2 C_i$;	—	$2 C_s$	$4 C_1$
	$\mathfrak{C}_{2h}^3$	Γ_m'	$2 C_{2h}$, $2 C_{2h}$, $2 C_{2h}$, $2 C_{2h}$; $4 C_i$, $4 C_i$;	$4 C_2$ [7])	$4 C_s$	$8 C_1$
	$\mathfrak{C}_{2h}^4$	Γ_m	$2 C_i$, $2 C_i$, $2 C_i$, $2 C_i$;	$2 C_2$ [7])	—	$4 C_1$
	$\mathfrak{C}_{2h}^5$	Γ_m	$2 C_i$, $2 C_i$, $2 C_i$, $2 C_i$;	—	—	$4 C_1$
	$\mathfrak{C}_{2h}^6$	Γ_m'	$4 C_i$, $4 C_i$, $4 C_i$, $4 C_i$;	$4 C_2$	—	$8 C_1$

[1]) Die vier Rubriken der Spalte 8 enthalten in dieser und den folgenden Tabellen die Koordinaten der Punktlagen nach Freiheitsgraden geordnet. — [2]) In dieser Raumgruppe bedingen die von vornherein vorhandenen Spiegelebenen $(0\,0\,1)_0$ auch Spiegelebenen $(0\,0\,1)_{1/2}$. Die Lokalisierung der 2zähligen Punktlagen kann in jeder dieser Spiegelebenen geschehen. Demgemäß gibt es zwei voneinander unabhängige Punktlagen mit 2 Freiheitsgraden. Die Spiegelebenen sind hier senkrecht zur c-Achse gewählt. — [3]) Eine Parallelschar digonaler Drehachse $n\,[0\,0\,1]_{00}$ bedingt 3 weitere Parallelscharen $[0\,0\,1]_{1/2\,0}$, $[0\,0\,1]_{0\,1/2}$, $[0\,0\,1]_{1/2\,1/2}$. Für die 1zählige Punktlage mit 1 Freiheitsgrad bestehen also 4 voneinander verschiedene

52.

Kristallsystem.

Koordinaten der Punktlagen[1])				Bemerkung
—	—	—	497	
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8;	—	—	497 *i*;	

.Kristallsystem.

—	—	390 oder 391	498;	Koordinatenanfangspunkt hat beliebige Lage auf einer Spiegel- bzw. Gleitspiegelebene. Die *c*-Koordinatenachse ist die kürzeste Identitätsperiode senkrecht zur Spiegelebene. *a* und *b* bilden ein beliebiges primitives Paar in der Spiegelebene.
—	—	—	499;	
—	—	401;	498 *az*;	
—	—	—	499 *az*;	
—	154 od. 155 od. 156 od. 157	—	500;	Koordinatenanfangspunkt hat beliebige Lage auf einer der digonalen Achsen Die *c*-Kante ist die kürzeste Identitätsperiode auf einer digonalen Achse; *a* und *b* bilden ein beliebiges primitives Paar in der zur *c*-Achse senkrechten Ebene.
—	—	—	501;	
—	154 *az* od. 156 *az*	—	500 *az*;	
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8;	161 od. 172 od. 178 od. 185;	402 od. 403	500 *i*	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt zwischen digonaler Achse und Spiegelebene. Die *c*-Kante wird parallel der digonalen Achsenrichtung gewählt, *a* und *b* bilden ein primitives Paar in der auf der digonalen Achse senkrecht stehenden Ebene.
58, 19 *ckz*, 20 *ckz*, 21 *ckz*;	—	404	529	
1 *az*, 2 *az*, 4 *az*, 5 *az*; 125, 119;	244 od. 178 *az*	401 *i*	598;	
55, 22 *akz*; 61, 76;	163 od. 183;	—	530;	
13 *bz*, 68, 69, 70;	—	—	531;	
55 *az*, 127, 61 *az*, 80;	163 *az*;	—	599;	

Lokalisierungsmöglichkeiten, die in der Spalte 8 getrennt aufgezählt sind. — [4]) Durch die digonalen Drehungsachsen $[0\ 0\ 1]_{00}$ und $[0\ 0\ 1]_{\frac{1}{2}0}$ entstehen von selbst digonale Drehungsachsen $[0\ 0\ 1]_{0\frac{1}{2}}$ und $[0\ 0\ 1]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$. Für die 2 zählige Punktlage mit 1 Freiheitsgrad existieren also wieder 2 Möglichkeiten (Spalte 8). — [5]) Es gibt 4 verschiedene digonale Achsen und daher 4 verschiedene Möglichkeiten für diese Punktlage. — [6]) Es gibt 2 verschiedene Arten Spiegelebenen und daher 2 verschiedene Möglichkeiten für diese Punktlage. — [7]) Für diese Punktlage existieren auf den verschiedenen digonalen Achsen 2 verschiedene Möglichkeiten.

Kristallklasse	Raumgruppe	Translationsgruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgrade	3 Freiheitsgrade
Rhombisch pyramidale Klasse	$\mathfrak{C}_{2v}^{1}$	Γ_o	—	$1\,C_{2v}$[1])	$2\,C_s$[2])	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{2}$	Γ_o	—	—	$2\,C_s$[3])	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{3}$	Γ_o	—	$2\,C_2$[1])	—	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{4}$	Γ_o	—	$2\,C_2$[4])	$2\,C_s$	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{5}$	Γ_o	—	—	—	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{6}$	Γ_o	—	$2\,C_2$[4])	—	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{7}$	Γ_o	—	—	$2\,C_s$	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{8}$	Γ_o	—	$2\,C_2$[4])	—	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{9}$	Γ_o	—	—	—	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{10}$	Γ_o	—	$2\,C_2$[4])	—	$4\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{11}$	Γ_o'	—	$2\,C_{2v}$[4]); $4\,C_2$	$4\,C_s$[3])	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{12}$	Γ_o'	—	—	$4\,C_s$	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{13}$	Γ_o'	—	$4\,C_2$[5])	—	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{14}$	Γ_o'	—	$2\,C_{2v}$[4])	$4\,C_s$[6])	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{15}$	Γ_o'	—	$4\,C_2$[4])	$4\,C_s$	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{16}$	Γ_o'	—	$4\,C_2$	$4\,C_s$	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{17}$	Γ_o'	—	$4\,C_2$	—	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{18}$	Γ_o''	—	$4\,C_{2v}$; $8\,C_2$	$8\,C_s$[6])	$16\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{19}$	Γ_o''	—	$8\,C_2$	—	$16\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{20}$	Γ_o'''	—	$2\,C_{2v}$[4])	$4\,C_s$[6])	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{21}$	Γ_o'''	—	$4\,C_2$[4])	—	$8\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{2v}^{22}$	Γ_o'''	—	$4\,C_2$	$4\,C_s$	$8\,C_1$

[1]) Es gibt 4 verschiedene digonale Drehungsachsen [0 0 1] und daher 4 verschiedene Möglichkeiten. — [2]) Es gibt 4 verschiedene Spiegelebenen $(0\,1\,0)_0$, $(0\,1\,0)_{1/2}$, $(1\,0\,0)_0$, $(1\,0\,0)_{1/2}$, daher 4 verschiedene Punktlagen mit 2 Freiheitsgraden. — [3]) Es bestehen 2 Möglichkeiten auf den beiden Spiegelebenen $(0\,1\,0)_0$ und $(0\,1\,0)_{1/2}$.

Kristallsystem.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
—	154 od. 155 od. 156 od. 157;	392 od. 393 od. 394 od. 395;	506;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf digonaler Drehungsachse.
—	—	396 od. 397;	507;	Koordinatenanfangspunkt auf einer Spiegelebene und in der Schraubenachse.
—	162 od. 170 od. 176 od. 182	—	508;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer Drehungsachse.
—	154 *akz* od. 157 *akz*;	398;	509;	desgl.
—	—	—	510;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer Schraubenachse.
—	169 od. 184;	—	511;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf 2 zähliger Drehungsachse.
—	—	399;	512;	Koordinatenanfangsp. auf der Schnittlinie von Spiegel- u. Gleitspiegelebene.
—	164 od. 177;	—	513;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer Drehungsachse.
—	—	—	514;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer Schraubenachse.
—	165 od. 171;	—	515;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer Drehungsachse.
—	154 *cz* od. 156 *cz*; 186 *cz*;	392 *cz* od. 394 *cz*;	506 *cz*	Koordinatenanfangspunkt auf einer 2 zähligen Drehungsachse, die zugleich Schnittlinie zweier Spiegelebenen ist.
—	—	396 *cz*;	507 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt auf einer Spiegelebene und in einer Schraubenachse liegend.
—	162 *cz* od. 170 *cz* od. 189 *cz*	—	508 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt in einer digonalen Drehungsachse, die Schnittlinie zweier Gleitspiegelebenen der Gleitkomponente $c/2$ ist.
—	154 *az* od. 157 *az*;	392 *az* od. 393 *az* od. 394 *az* od. 395 *az*;	506;	Koordinatenanfangspunkt auf einer digonalen Drehungsachse.
—	162 *bkz* od. 182 *bkz*;	400 *az*;	508 *az*;	desgl.
—	[(154) *akz*] *az*;	398 *az*;	509 *az*;	Koordinatenanfangspunkt in einer Drehungsachse.
—	169 *cz*;	—	511 *az*;	Koord[illegible] in einer digonal[illegible]
—	154 *fz*; 187 *fz*;	392 *fz* od. 393 *fz* od. 394 *fz* od. 395 *fz*;	506 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt in einer Drehungsachse, die zugleich Schnittlinie zweier Spiegelebenen ist.
—	166 *fz*;	—	516 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer digonalen Drehungsachse.
—	154 *rz* od. 156 *rz*;	392 *rz* od. 393 *rz* od. 394 *rz* od. 395 *rz*;	506 *rz*	desgl.
—	164 *rz* od. 177 *rz*;	—	508 *rz*;	desgl.
—	[(154) *akz*] *rz*;	398 *rz*;	509 *rz*;	desgl.

[4]) Für diese Punktlage existieren 2 verschiedene Möglichkeiten. — [5]) Für diese Punktlage existieren 3 verschiedene Möglichkeiten. — [6]) Hier gibt es für die Punktlage mit 2 Freiheitsgraden 4 verschiedene Möglichkeiten.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Rhombisch bisphenoidische Klasse	$\mathfrak{B}^1$	Γ_o	$1V$, $1V$, $1V$, $1V$, $1V$, $1V$, $1V$, $1V$;	$2C_2$[1])	—	$4C_1$
	$\mathfrak{B}^2$	Γ_o	—	$2C_2$[2])	—	$4C_1$
	$\mathfrak{B}^3$	Γ_o	—	$2C_2$[3])	—	$4C_1$
	$\mathfrak{B}^4$	Γ_o	—	—	—	$4C_1$
	$\mathfrak{B}^5$	Γ_o'	—	$4C_2$[3])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{B}^6$	Γ_o'	$2V$, $2V$, $2V$, $2V$;	$4C_2$[4])*	—	$8C_1$
	$\mathfrak{B}^7$	Γ_o''	$4V$, $4V$, $4V$, $4V$;	$8C_2$[5])	—	$16C_1$
	$\mathfrak{B}^8$	Γ_o'''	$2V$, $2V$, $2V$, $2V$;	$4C_2$[5])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{B}^9$	Γ_o'''	—	$4C_2$[6])	—	$8C_1$

[1]) Es gibt 12 digonale Achsen, also zwölferlei verschiedene Punktlagen mit einem Freiheitsgrad. — [2]) Es gibt 8 verschiedene Punktlagen mit einem Freiheitsgrad, von denen sich jedoch je zwei nur durch das Vorzeichen des Parameters unterscheiden. Es sind daher nur 4 angegeben. — [3]) Es gibt 2 verschiedene Möglichkeiten.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Rhombisch bipyramidale Klasse	$\mathfrak{B}_h^1$	Γ_o	$1V_h$, $1V_h$, $1V_h$, $1V_h$, $1V_h$, $1V_h$, $1V_h$, $1V_h$;	$2C_{2v}$[1])	$4C_s$[2])	$8C_1$
	$\mathfrak{B}_h^2$	Γ_o	$2V$, $2V$, $2V$, $2V$; $4C_i$, $4C_i$;	$4C_2$[3])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{B}_h^3$	Γ_o	$2V$, $2V$, $2V$, $2V$; $2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$;	$4C_2$[4])	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{B}_h^4$	Γ_o	$2V$, $2V$, $2V$, $2V$; $4C_i$, $4C_i$;	$4C_2$[3])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{B}_h^5$	Γ_o	$2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$;	$2C_{2v}$[5]); $4C_2$[5]);	$4C_s$[6])	$8C_1$
	$\mathfrak{B}_h^6$	Γ_o	$4C_i$, $4C_i$;	$4C_2$[5])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{B}_h^7$	Γ_o	$2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$;	$4C_2$[6]) *	$4C_s$	$8C_1$

[1]) Erklärung der Fußnoten am Ende der Tabelle.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1—8;	161 od. 172 od. 178 od. 179 od. 180 od. 185 od. 190 od. 191 od. 194 od. 195 od. 196 od. 197;	—	517;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt dreier digonaler Drehungsachsen.
—	181 od. 192 od. 198 od. 199;	—	518;	Koordinatenanfangspunkt im Schnitt zwischen Drehachse [1 0 0] und Schraubenachse [0 0 1].
—	167 od. 173;	—	519;	Koordinatenanfangspunkt auf der *c*-Achse in einer Ebene der Schraubenachsen.
—	—	—	520;	Koordinatenanfangspunkt von je 3 verschiedenen Schraubenachsen um $^1/_4$ der Kantenlänge entfernt.
—	198 *cz* od. 181 *cz*;	—	518 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt wie bei $\mathfrak{V}^2$.
1 *cz*, 2 *cz*, 7 *cz*, 8 *cz*;	161 *cz* od. 172 *cz* od. 179 *cz* od. 186 *cz* od. 191 *cz* od. 194 *cz* od. 197 *cz*;	—	517 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt dreier Drehungsachsen.
[1, 2, 15, 26] *fz*;	161 *fz* od. 179 *fz* od. 198 *fz* od. 193 *fz* od. 194 *fz* od. 200 *fz*;	—	517 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt dreier digonaler Drehungsachsen.
[1, 2, 4, 6] *rz*;	161 *rz* od. 172 *rz* od. 179 *rz* od. 180 *rz* od. 194 *rz* od. 195 *rz*;	—	517 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt dreier digonaler Drehungsachsen.
—	174 *rz* od. 201 *rz* od. 202 *rz*;	—	521 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer Drehungsachse [001] mit einer Schraubenachse [010].

[4]) Auf 16 digonalen Drehachsen gäbe es 16 verschiedene Möglichkeiten, je 2 sind identisch, so daß nur 8 resultieren, von diesen wiederum unterscheiden sich 7 und 8 bloß durch das Vorzeichen von *u*. — [5]) Es gibt 6 verschiedene Möglichkeiten. — [6]) Es gibt 3 verschiedene Möglichkeiten.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1—8;	161 od. 172 od. 178 od. 179 od. 180 od. 185 od. 190 od. 191 od. 194 od. 195 od. 196 od. 197;	411 od. 412 od. 413 od. 414 od. 392 *i* od. 416;	517 *i*;	Koordinatenanfangspunkt: Ein Symmetriezentrum.
[1, 2, 4, 6] *rz*; [15, 26] *fz*;	161 *rz* od. 172 *rz* od. 179 *rz* od. 180 *rz* od. 194 *rz* od. 195 *rz*;	—	552;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von drei digonalen Drehungsachsen.
[1, 2, 7, 8] *ckz*;	161 *ckz* od. 172 *ckz* od. 178 *ckz* od. 179 *ckz* od.	417;	553;	desgl.
[11, 19, 20, 21] *ckz*;	185 *ckz* od. 191 *ckz* od. 194 *ckz* od. 197 *ckz*;			
[1, 2, 7, 8] *cz*; [64, 71] *cz*;	161 *cz* od. 172 *cz* od. 179 *cz* od. 191 *cz* od. 194 *cz* od. 197 *cz*;	—	554;	desgl.
[1, 2, 7, 8] *ckz*;	181 od. 192; 194 *ckz* od. 197 *ckz*;	418 od. 419 od. 420;	518 *i*;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum.
[64, 71] *rz*;	198 *rz* od. 181 *cz*;	—	555;	desgl.
[9, 16, 22, 25] *bz*;	198 *bz* od. 199 *bz* od. 181 *akz*;	421;	556;	desgl.

Kristallklasse	Raumgruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgr.	3 Freiheitsgr.
Rhombisch bipyramidale Klasse	$\mathfrak{V}_h^{8}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	$4C_2$[6]	—	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{9}$	Γ_o	$2C_{2h}, 2C_{2h}, 2C_{2h}, 2C_{2h};$	$4C_2$[5]	$4C_s$[5]	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{10}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	$4C_2$[5]	—	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{11}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	$4C_2$	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{12}$	Γ_o	$2C_{2h}, 2C_{2h}, 2C_{2h}, 2C_{2h};$	$4C_2$[5]	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{13}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	$2C_{2v}$[5]	$4C_s$[5]	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{14}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	$4C_2$	—	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{15}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	—	—	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{16}$	Γ_o	$4C_i, 4C_i;$	—	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{17}$	Γ_o'	$4C_{2h}, 4C_{2h}; 8C_i;$	$4C_{2v}; 8C_2;$	$8C_s$[5]	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{18}$	Γ_o'	$4C_{2h}, 4C_{2h}; 8C_i;$	$8C_2$[5] *	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{19}$	Γ_o'	$2V_h, 2V_h, 2V_h, 2V_h;$ $4C_{2h}, 4C_{2h};$	$4C_{2v}$[3]; $8C_2;$	$8C_s$[7]	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{20}$	Γ_o'	$4V, 4V; 4C_{2h}, 4C_{2h}, 4C_{2h}, 4C_{2h};$	$8C_2$[8]	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{21}$	Γ_o'	$4V, 4V;$ $4C_{2h}, 4C_{2h}, 4C_{2h}, 4C_{2h};$	$4C_{2v}; 8C_2$[8];	$8C_s$[5]	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{22}$	Γ_o'	$4V, 4V; 8C_i, 8C_i;$	$8C_2$[7] *	—	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{23}$	Γ_o''	$4V_h, 4V_h; 8V;$ $8C_{2h}, 8C_{2h}, 8C_{2h};$	$8C_{2v}$[6]; $16C_2$[6]	$16C_s$[6]	$32C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{24}$	Γ_o''	$8V, 8V; 16C_i, 16C_i;$	$16C_2$[6]	—	$32C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{25}$	Γ_o'''	$2V_h, 2V_h, 2V_h, 2V_h; 8C_i;$	$4C_{2v}$[3]	$8C_s$[9]	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{26}$	Γ_o'''	$4V, 4V; 4C_{2h}, 4C_{2h}; 8C_i;$	$8C_2$[7]	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{27}$	Γ_o'''	$8C_i, 8C_i;$	$8C_2$[6]	—	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_h^{28}$	Γ_o'''	$4C_{2h}, 4C_{2h}, 4C_{2h}, 4C_{2h};$	$4C_{2v}; 8C_2$[5]	$8C_s$[5]	$16C_1$

[1]) Es gibt 12 digonale Drehachsen. Auf jeder von ihnen ist die Punktlage mit einem Freiheitsgrad 2 zählig. — [2]) Punktlage mit 2 Freiheitsgraden gibt es sechserlei, sie liegen auf einer der 6 verhandenen Spiegelebenen. — [3]) Für diese Punktlage gibt es 6 verschiedene Möglichkeiten. — [4]) Es gibt hier 8 verschiedene Möglichkeiten auf den digonalen Drehungsachsen. — [5]) Es gibt 2 verschiedene Möglichkeiten für diese Punktlage. — [6]) Es gibt 4 verschiedene Möglichkeiten, diese Punklage zu lokalisieren; 3 und 4 unterscheiden sich

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
[56, 72] *ckz*;	198 *az* od. 181 *bkz* od. 192 *bkz*;	—	557;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum.
[1, 3, 4, 7] *cz*;	161 *cz* od. 172 *cz*;	422 od. 423;	519 *i*;	desgl.
[15, 26] *fz*;	167 *ckz* od. 173 *ckz*;	—	558;	desgl.
56 *akz*, 73 *cz*;	167 *akz*;	424;	559;	desgl.
[11, 18, 19, 24] *rz*;	167 *rz* od. 173 *rz*;	425;	560;	desgl.
[64, 71] *akz*;	167 od. 173	426 od. 427;	561;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der digonalen Drehungsachse mit einer Gleitspiegelebene.
[(13) *rz*, 74] *az*;	.167 *az*;	—	562;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum.
[1, 8] *fz*;	—	—	520 *i*;	desgl.
[65, 75] *rz*;	—	428;	563;	desgl.
[32, 38] *cz*; 122 *cz*;	181 *cz*; 257 *cz*;	418 *cz* od. 420 *cz*;	[(518) *i*] *cz*;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum, das Schnittpunkt einer digonalen Drehachse mit einer Spiegelebene ist.
[9, 16] *fz*; 56 *fz*;	258 *cz* od. 284 *cz*;	421 *cz*;	556 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt in einem 4 zähligen Symmetriezentrum.
[1, 2, 7, 8] *cz*; [64, 71] *cz*;	161 *cz* od. 172 *cz* od. 179 *cz* od. 191 *cz* od. 194 *cz* od. 197 *cz*; 285 *cz*;	411 *cz* od. 412 *cz* od. 413 *cz* od. 416 *cz*;	[(517) *i*] *cz*;	Koordinatenanfangspunkt in einem 2 zähligen Symmetriezentrum.
[32, 38] *cz*; [58, 19 *ckz*, 77, 78] *cz*;	243 *cz* od. 251 *cz* od. 257 *cz* od. 267 *cz* od. 286 *cz*;	420 *cz*;	553 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von drei digonalen Drehungsachsen.
[31, 43] *cz*; [55, 56, 72, 79] *cz*;	188 *cz*; 242 *cz* od. 252 *cz* od. 259 *cz* od. 272 *cz* od. 281 *cz*;	429 *cz* od. 430 *cz*;	564 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{B}_h^{20}$.
[1, 2] *fz*; [13 *ckz*, 14 *ckz*] *fz*;	161 *fz* od. 179 *fz* od. 194 *fz* od. 282 *cz*;	—	565 *cz*;	desgl.
[1, 2] *fz*; 80 *fz*; [64, 13 *ckz*, 14 *ckz*] *fz*;	161 *fz* od. 179 *fz* od. 194 *fz*; 288 *fz* od. 291 *fz* od. 292 *fz*;	411 *fz* od. 412 *fz* od. 413 *fz*;	[(517) *i*] *fz*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{B}_h^{20}$, der in einem Symmetriezentrum liegt.
[49, 52] *fz*; [132, 135] *fz*;	250 *fz* od. 254 *fz* od. 261 *fz*;	—	566 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Achsen.
[1, 2, 4, 6] *rz*; 127 *rz*;	161 *rz* od. 172 *rz* od. 179 *rz* od. 180 *rz* od. 194 *rz* od. 195 *rz*;	411 *rz* od. 412 *rz* od. 413 *rz*;	[(517) *i*] *rz*;	desgl.
[32, 38] *rz*; [58, 19 *ckz*] *rz*; 121 *rz*;	243 *rz* od. 251 *rz* od. 257 *rz* od. 267 *rz*;	417 *rz*;	553 *rz*;	desgl.
[112, 126] *rz*;	270 *rz* od. 293 *rz* od. 294 *rz*;	—	[(521) *i*] *rz*;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum.
[59, 62, 66, 81] *rz*;	174 *rz*; 295 *rz* od. 296 *rz*;	431 *rz* od. 432 *rz*;	567 *rz*;	desgl.

nur durch das Vorzeichen des Parameters und sind daher nicht getrennt aufgeführt. — [7]) Es gibt 4 verschiedene Möglichkeiten, diese Punktlage zu lokalisieren. — [8]) Es gibt 6 verschiedene Möglichkeiten, diese Punktlage zu lokalisieren, 2 davon unterscheiden sich jedoch nur durch das Vorzeichen des Parameters. — [9]) Es gibt für diese Punktlage 6 Möglichkeiten, von denen sich aber je 2 nur durch das Vorzeichen des Parameters unterscheiden.

Tetragonales

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Tetragon. bisphenoidische Klasse	$\mathfrak{S}_4^1$	Γ_t	$1S_4$, $1S_4$, $1S_4$, $1S_4$;	$2C_2$[1]	—	$4C_1$
	$\mathfrak{S}_4^2$	Γ_t'	$2S_4$, $2S_4$, $2S_4$, $2S_4$;	$4C_2$[2]	—	$8C_1$
Tetragonal pyramidale Klasse	$\mathfrak{C}_4^1$	Γ_t	—	$1C_4$[2] $2C_2$	—	$4C_1$
	$\mathfrak{C}_4^2$	Γ_t	—	—	—	$4C_1$
	$\mathfrak{C}_4^3$	Γ_t	—	$2C_2$[3]	—	$4C_1$
	$\mathfrak{C}_4^4$	Γ_t	—	—	—	$4C_1$
	$\mathfrak{C}_4^5$	Γ_t'	—	$2C_4$; $4C_2$;	—	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_4^6$	Γ_t'	—	$4C_2$	—	$8C_1$
Ditetragonal pyramidale Klasse	$\mathfrak{C}_{4v}^1$	Γ_t	—	$1C_{4v}$[2] $2C_{2v}$	$4C_s$[4]	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^2$	Γ_t	—	$2C_4$; $2C_{2v}$;	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^3$	Γ_t	—	$2C_{2v}$[2]; $4C_2$;	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^4$	Γ_t	—	$2C_{2v}$; $4C_2$;	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^5$	Γ_t	—	$2C_4$[2]; $4C_2$;	—	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^6$	Γ_t	—	$2C_4$; $4C_2$;	—	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^7$	Γ_t	—	$2C_{2v}$[4]	$4C_s$[2]	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^8$	Γ_t	—	$4C_2$[2]	—	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^9$	Γ_t'	—	$2C_{4v}$; $4C_{2v}$;	$8C_s$[2]	$16C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^{10}$	Γ_t'	—	$4C_4$; $4C_{2v}$;	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^{11}$	Γ_t'	—	$4C_{2v}$	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{C}_{4v}^{12}$	Γ_t'	—	$8C_2$	—	$16C_1$

[1] Die Punktlagen mit 1 Freiheitsgrad befinden sich entweder auf einer Drehspiegelachse oder auf einer digonalen Drehachse. Die auf den beiden digonalen Drehachsen befindlichen Lagen unterscheiden sich voneinander nur durch das Vorzeichen des Parameters. — [2] Für diese Punktlage gibt es 2 Möglichkeiten. — [3] Für diese Punktlage

Kristallsystem.

Koordinaten der Punktlagen	Bemerkung
1, 4, 5, 8; | 161 od. 173 od. 185 | — | 522;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Drehspiegelachse mit der Drehspiegelebene.
[1, 4, 19, 20] *rz*; | 161 *rz* od. 173 *rz*; | — | 522 *rz*;	
— | 154 od. 157; 177; | — | 523;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf einer tetragonalen Drehachse.
— | — | — | 524;	Die Schraubenachsen sind rechts gewunden.
— | 162 od. 171 od. 182; | — | 525;	—
— | — | — | 526;	Die Schraubenachsen sind links gewunden.
— | 154 *rz*; 177 *rz*; | — | 523 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt auf der tetragonalen Drehungsachse.
— | 168 *rz*; | — | 527 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt auf einer digonalen Drehungsachse.
— | 154 od. 157; 177; | 433 od. 434 od. 435; | 568;	Koordinatenanfangspunkt auf einer tetragonalen Drehungsachse.
— | 164; 177; | 436; | 569;	desgl.
— | 162 od. 182; 177 *rz*; | 437; | 570;	Koordinatenanfangspunkt auf einer tetragonalen Schraubenachse, die zugleich digonale Drehungsachse ist.
— | 165; 177 *ckz*; | 438; | 571;	Koordinatenanfangspunkt in einer digonalen Drehungsachse, die zugleich Schnittlinie von 2 Spiegelebenen ist.
— | 162 od. 182; 177 *rz*; | — | 572;	Koordinatenanfangspunkt in einer tetragonalen Drehungsachse.
— | 165; 177 *rz*; | — | 573;	desgl.
— | 162 od. 171 od. 182 | 439 od. 440; | 574;	Koordinatenanfangspunkt in einer tetragonalen Schraubenachse.
— | 164 *rz* od. 177 *rz*; | — | 575;	desgl.
— | 165; 177 *rz*; | 433 *rz* od. 434 *rz*; | 568 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt in einer tetragonalen Drehungsachse.
— | 164 *rz*; 177 *rz*; | 441 *rz*; | 572 *rz*;	desgl.
— | 168 *rz*; | 442 *rz*; | 576 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt in der 2 zähligen Drehungsachse.
— | 245 *rz*; | — | 654;	desgl.

gibt es 4 Möglichkeiten; 2 davon unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen des Parameters. — [4]) Für diese Punktlage gibt es 3 in der hier verwendeten Schreibweise unterscheidbare Möglichkeiten.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Tetragonal skalenoedrische Klasse	$\mathfrak{V}_d^1$	Γ_t	$1V_d$, $1V_d$, $1V_d$, $1V_d$; $2V$, $2V$;	$2C_{2v}$[1]); $4C_2$[2])	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_d^2$	Γ_t	$2V$, $2V$, $2V$, $2V$; $2S_4$, $2S_4$;	$4C_2$[3])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_d^3$	Γ_t	$2S_4$, $2S_4$;	$2C_{2v}$; $4C_2$;	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_d^4$	Γ_t	$2S_4$, $2S_4$;	$4C_2$[1])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{V}_d^5$ [5])	Γ_t	$2V_d$, $2V_d$, $2V_d$, $2V_d$;	$4C_{2v}$[4]); *$8C_2$[1]);	$8C_s$[1])	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_d^6$ [5])	Γ_t	$4V$, $4V$; $4S_4$, $4S_4$;	$8C_2$[2])	—	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_d^7$	Γ_t	$4V$, $4V$; $4S_4$, $4S_4$;	$8C_2$[6])	—	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_d^8$	Γ_t	$4V$, $4V$; $4S_4$, $4S_4$;	$8C_2$[6])	—	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_d^9$ [7])	Γ_t'	$4V_d$, $4V_d$, $4V_d$, $4V_d$;	$8C_{2v}$[1]); $16C_2$[1]	$16C_s$	$32C_1$
	$\mathfrak{V}_d^{10}$	Γ_t'	$8V$, $8V$; $8S_4$, $8S_4$;	$16C_2$[2])	—	$32C_1$
	$\mathfrak{V}_d^{11}$ [8])	Γ_t'	$2V_d$, $2V_d$; $4V$; $4S_4$;	$4C_{2v}$; $8C_2$[4])	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{V}_d^{12}$	Γ_t'	$4S_4$, $4S_4$;	$8C_2$[1])	—	$16C_1$
Tetragonal bipyramidale Klasse	$\mathfrak{C}_{4h}^1$	Γ_t	$1C_{4h}$, $1C_{4h}$, $1C_{4h}$, $1C_{4h}$; $2C_{2h}$, $2C_{2h}$	$2C_4$[9]); $4C_2$;	$4C_s$[9])	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4h}^2$	Γ_t	$2S_4$, $2S_4$; $2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$, $2C_{2h}$;	$4C_2$[10])	$4C_s$	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4h}^3$	Γ_t	$2S_4$, $2S_4$; $4C_i$, $4C_i$;	$2C_4$; $4C_2$;	—	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4h}^4$	Γ_t	$2S_4$, $2S_4$; $4C_i$, $4C_i$;	$4C_2$[9]) *	—	$8C_1$
	$\mathfrak{C}_{4h}^5$	Γ_t'	$2C_{4h}$, $2C_{4h}$; $4C_{2h}$; $4S_4$; $8C_i$;	$4C_4$; $8C_2$;	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{C}_{4h}^6$	Γ_t'	$4S_4$, $4S_4$; $8C_i$, $8C_i$;	$8C_2$	—	$16C_1$

[1]) Hier gibt es 2 verschiedene Möglichkeiten. — [2]) Hier gibt es 5 verschiedene Möglichkeiten. — [3]) Hier gibt es 7 verschiedene Möglichkeiten — [4]) Hier gibt es 3 verschiedene Möglichkeiten. — [5]) In der Kristallographie ist es üblich, parallel den digonalen Achsenscharen die a-Achse zu legen. Will man dies berücksichtigen, so muß man die Gruppen $\mathfrak{V}_d^5 - \mathfrak{V}_d^8$ auf basisflächenzentrierten Elementarkörper beziehen; dies ist hier geschehen. — [6]) Hier gibt es 4 verschiedene Möglichkeiten. — [7]) Die Raumgruppen $\mathfrak{V}_d^9 - \mathfrak{V}_d^{12}$ ließen sich auf

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 4, 5, 8; 36, 47;	161 od. 185; 262 od. 267 od. 273 od. 276 od. 278;	446;	586;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt zwischen Drehspiegelachse und Drehspiegelebene.
32, 39, 45, 46; 58, 82;	265 od. 263 od. 274 od. 277 od. 279 od. 280 od. 268;	—	581	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Drehspiegelachse mit 2 digonalen Drehungsachsen.
33, 44;	173; 243;	447;	582;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von Drehspiegelachse und Drehspiegelebene.
[1, 4] *rz*;	161 *rz* od. 269;	—	583;	desgl.
33, 36, 47, 44;	243 od. 267 od. 289; 262 *cz* od. 273 *cz*;	446 *cz* od. 448 *cz*;	580 *cz*;	desgl.
[32, 36] *rz*; [58, 19 *ckz*] *rz*;	263 *cz* od. 274 *cz* od. 243 *rz* od. 267 *rz* od. 289 *rz*	—	581 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Drehspiegelachse und 2 digonalen Drehachsen.
[64, 71] *cz*; [31, 48] *cz*;	242 *cz* od. 289 *cz* od. 297 *cz* od. 298 *cz*;	—	584 *cz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt Drehspiegelachse und Drehspiegelebene.
[77, 83] *cz*; [34, 42] *cz*;	246 *cz* od. 299 *cz* od. 300 *cz* od. 286 *cz*;	—	585 *cz*;	desgl.
[1, 2, 15, 26] *fz*;	161 *fz* od. 188 *fz*; 262 *fz* od. 301 *fz*;	446 *fz*;	580 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt eine Punktlage mit der Symmetrie V_d.
[32, 15 *ckz*] *fz*; [58, 64] *fz*;	263 *fz* od. 247 *fz* od. 290 *fz* od. 302 *fz*;	—	581 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Drehspiegelachse und 2 digonalen Drehungsachsen.
[1, 4] *rz*; 39 *cz*; (19 *ckz*) *cz*;	161 *rz*; 267 *rz* od. 262 *rz* od. 278 *rz*;	446 *rz*;	580 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{V}_d^{9}$.
[50, 53] *rz*;	248 *rz* od. 303 *rz*;	—	586 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt auf einer tetragonalen Drehspiegelachse mit der Punktsymmetrie S_4.
1, 4, 5, 8; 36, 47;	161 od. 185; 172 *cz*;	443 od. 444;	523 *i*;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum auf der tetragonalen Drehungsachse.
58, 82; 32, 45, 46, 39;	161 *ckz* od. 185 *ckz*; 172 *cz*;	445;	525 *i*;	K[illegible] im Symme[illegible] tetragonale Schraubenachse.
36, 47; [64, 71] *cz*;	167; 173 *cz*;	—	577;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der tetragonalen Drehungsachse mit einer Gleitspiegelebene.
86, 87; [12, 23] *fz*;	167 *ckz* od. 173 *rz*	—	578;	Koordinatenanfangspunkt auf der tetragonalen Schraubenachse.
[1, 4] *fz*; 36 *rz*; (19 *ckz*) *cz*; 128 *rz*;	161 *rz*; 267 *rz*;	443 *rz*;	(523 *i*) *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf der tetragonalen Drehungsachse.
[91, 92] *cz*; [114, 117] *rz*;	271 *rz*;	—	579 *rz*;	K[illegible] in einem [illegible]

ein innenzentriertes Elementarparallelepiped beziehen, gemäß der kristallographisch üblichen Aufstellung muß aber speziell für $\mathfrak{V}_d^{9}$ und $\mathfrak{V}_d^{10}$ ein allseitig flächenzentriertes Paralleles als elementar gewählt werden. — [8]) Die Gruppen $\mathfrak{V}_d^{11}$ und $\mathfrak{V}_d^{12}$ müssen auf ein innenzentriertes Elementarparallelepiped bezogen werden. — [9]) Es gibt 2 verschiedene Möglichkeiten. — [10]) Für diese Punktlage gibt es 3 in der hier verwendeten Schreibweise unterscheidbare Möglichkeiten.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Tetragonal trapezoedrische Klasse	$\mathfrak{D}_4^1$	Γ_t	$1D_4,\ 1D_4,\ 1D_4,\ 1D_4;\ 2V,\ 2V;$	$2C_4$[1]); $4C_2$[2]);	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^2$	Γ_t	$2V,\ 2V;$	$2C_4;\ 4C_2$[3]);	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^3$	Γ_t	—	$4C_2$[3])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^4$	Γ_t	—	$4C_2$	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^5$	Γ_t	$2V,\ 2V,\ 2V,\ 2V,\ 2V,\ 2V;$	$4C_2$[4])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^6$	Γ_t	$2V,\ 2V;$	$4C_2$[5])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^7$	Γ_t	—	$4C_2$[3])	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^8$	Γ_t	—	$4C_2$	—	$8C_1$
	$\mathfrak{D}_4^9$	Γ_t'	$2D_4,\ 2D_4;\ 4V,\ 4V;$	$4C_4;\ 8C_2$[6]);	—	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_4^{10}$	Γ_t'	$4V,\ 4V;$	$8C_2$[5]) *	—	$16C_1$

[1]) Hier gibt es 2 verschiedene Möglichkeiten. — [2]) Hier gibt es 7 verschiedene Möglichkeiten infolge der 14 digonalen Drehachsen. — [3]) Hier gibt es 3 verschiedene Möglich-

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Ditetragonal bipyramidale Klasse	$\mathfrak{D}_{4h}^1$	Γ_t	$1D_{4h},\ 1D_{4h},\ 1D_{4h},\ 1D_{4h};\ 2V_h,\ 2V_h;$	$2C_{4v}$[1]); $4C_{2v}$[2]	$8C_s$[3])	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^2$	Γ_t	$2D_4,\ 2D_4;\ 4V;$ $2C_{4h},\ 2C_{4h};\ 4C_{2h};$	$4C_4$[1]); $8C_2$[4])	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^3$	Γ_t	$2D_4,\ 2D_4;\ 4C_{2h},\ 4C_{2h};$ $2V_d,\ 2V_d;$	$4C_4;\ 8C_2$[4]); $4C_{2v}$	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^4$	Γ_t	$2D_4,\ 2D_4;\ 4V;$ $4S_4;\ 8C_i;$	$4C_4;\ 8C_2$[4])	—	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^5$	Γ_t	$2C_{4h},\ 2C_{4h};\ 2V_h,\ 2V_h;$	$4C_4$[1]); $4C_{2v}$[1])	$8C_s$[5])	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^6$	Γ_t	$2C_{4h},\ 2C_{4h};\ 4C_{2h};\ 4V;$	$4C_4;\ 8C_2$[1])	$8C_s$[6])	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^7$	Γ_t	$2V_d,\ 2V_d;\ 4C_{2h},\ 4C_{2h};$	$2C_{4v};\ 4C_{2v};$ $8C_2$[1])	$8C_s$[1])	$16C_1$

Erläuterung der Fußnoten am Ende der Tabelle.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 4, 5, 8; 36, 47;	161 od. 185; 262 od. 267 od. 273 od. 276 od. 278 od. 310 od. 320;	—	587;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen und digonalen Drehungsachse.
33, 44;	173; 243 od. 311 od. 321;	—	588;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Drehungsachsen.
—	255 od. 282 od. 326;	—	589;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Schraubenachse und einer digonalen Drehungsachse [0 1 0].
—	312;	—	590;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer digonalen Schraubenachse [0 0 1] und einer digonalen Drehungsachse [1 1 0].
32, 39, 45, 46, 58, 82,	263 od. 265 od. 268 od. 274 od. 277 od. 279 od. 280 od. 323 od. 324;	—	591;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Schraubenachse mit 2 digonalen Drehungsachsen.
[1, 4] *rz*;	161 *rz* od. 269 od. 313 od. 322;	—	592;	Koordinatenanfangspunkt wie bei $\mathfrak{D}_4^2$.
—	256 od. 283 od. 325;	—	593;	Diese beiden Raumgruppen sind enantiomorph zu $\mathfrak{D}_4^3$ und $\mathfrak{D}_4^4$.
—	314;	—	594;	
[1, 4] *rz*; [36, 19 *cz*] *rz*	161 *rz*; 262 *rz* od. 267 *rz* od. 278 *rz* od. 310 *rz* od. 327 *rz*;	—	587 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Drehungsachse und 4 digonalen Drehungsachsen.
[51, 54] *rz*;	249 *rz* od. 304 *rz* od. 315 *rz* od. 318 *rz*;	—	595 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Drehungsachsen.

keiten. — [4]) Hier gibt es 9 verschiedene Möglichkeiten. — [5]) Hier gibt es 4 verschiedene Möglichkeiten. — [6] Hier gibt es 5 verschiedene Möglichkeiten.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 4, 5, 8; 36, 47;	161 od. 185; 262 od. 267 od. 273 od. 276 od. 278 od. 310 od. 320;	433 *i* od. 434 *i* od. 435 *i* od. 449 *i* od. 450 *i*;	587 *i*;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf der tetragonalen Drehungsachse.
32, 45; 41 *cz*; 58; 82; 86 *cz*;	265 od. 280; 267 *rz* od. 264 *i* od. 275 *i* od. 316 *i*;	452{*uv*}*i*;	622;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Drehungsachse und 4 digonalen Drehungsachsen.
33, 44; 65 *cz*, 75 *cz*; 36, 47;	243; 262 *cz* od. 273 *cz* od. 267; 310 *cz* od. 320 *cz*;	477;	621;	Koordinatenanfangspunkt wie in D_{4h}^2.
[1, 4] *rz*; 39 *cz*; 87 *cz*; 129 *rz*;	161 *rz*; 262 *rz* od. 267 *rz* od. 278 *rz* od. 310 *rz*;	—	623;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{D}_{4h}^2$ und $\mathfrak{D}_{4h}^3$.
33, 44; 36, 47;	243 od. 267; 328 od. 329;	453 *i* od. 454 *i* od. 455 *i*;	596 *i*;	Koordinatenanfangspunkt auf tetragonaler Drehungsachse im Symmetriezentrum.
[1, 4] *rz*; 36 *rz*; (19 *cz*) *rz*;	161 *rz*; 267 *rz* od. 327 *ckz*;	456 *i*;	624;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{D}_{4h}^6$.
33, 44; [65, 75] *cz*;	173; 243; 310 *cz* od. 320 *cz*;	478 od. 479;	625;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer digonalen Drehachse [0 0 1] und der zugehörigen Drespiegelebene.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgr.	3 Freiheitsgr.
Ditetragonal bipyramidale Klasse	$\mathfrak{D}_{4h}^{8}$	Γ_t	$4V;\ 4S_4;\ 8C_i;$	$4C_4;\ 8C_2$[1]	—	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{9}$	Γ_t	$2V_h,\ 2V_h,\ 2V_h,\ 2V_h;\ 2V_d,\ 2V_d;$	$4C_{2v}$[2]; $8C_2$	$8C_s$[5]	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{10}$	Γ_t	$2V_h,\ 2V_h;\ 4C_{2h};\ 2V_d,\ 2V_d;\ 4V;$	$4C_{2v}$[4]; $8C_2$[5]	$8C_s$[1]	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{11}$	Γ_t	$4V,\ 4V,\ 4V;\ 4S_4;\ 8C_i;$	$8C_2$[3]	—	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{12}$	Γ_t	$2V_d,\ 2V_d;\ 4V,\ 4V;\ 4C_{2h},\ 4C_{2h};$	$4C_{2v}$; $8C_2$[3]	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{13}$	Γ_t	$4V;\ 4C_{2h},\ 4C_{2h};\ 4S_4;$	$8C_2$[5]	$8C_s$[7]	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{14}$	Γ_t	$2V_h,\ 2V_h;\ 4C_{2h};\ 4S_4;$	$4C_{2v}$[5]; $8C_2$	$8C_s$[1]	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{15}$	Γ_t	$2V_d,\ 2V_d;\ 8C_i;$	$4C_{2v}$[1]; $8C_2$	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{16}$	Γ_t	$4V;\ 4S_4;\ 4C_{2h},\ 4C_{2h};$	$4C_{2v}$; $8C_2$[5]	$8C_s$	$16C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{17}$	Γ_t'	$2D_{4h},\ 2D_{4h};\ 4V_h;\ 4V_d;\ 8C_{2h};$	$4C_{4v}$; $8C_{2v}$[4] $16C_2$	$16C_s$[5]	$32C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{18}$	Γ_t'	$4D_4;\ 4C_{4h};\ 4V_h;\ 4V_d;\ 8C_{2h};$	$8C_{4v}$[1]; $8C_{2v}$ $16C_2$[1]	$16C_s$[1]	$32C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{19}$	Γ_t'	$4V_d,\ 4V_d;\ 8C_{2h},\ 8C_{2h};$	$8C_{2v}$; $16C_2$[1]	$16C_s$	$32C_1$
	$\mathfrak{D}_{4h}^{20}$	Γ_t'	$8V;\ 8S;\ 16C_i;$	$16C_2$[5]	—	$32C_1$

1) Hier gibt es 2 verschiedene Möglichkeiten. — 2) Hier gibt es 7 verschiedene Möglichkeiten. — 3) Hier gibt es 5 verschiedene Möglichkeiten. — 4) Hier gibt es 4 verschiedene Möglichkeiten. — 5) Hier gibt es 3 verschiedene Möglichkeiten. — 6) Diese Punktlage gibt

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
33 rz; 60 rz; 128 rz;	269; 243 rz od. 317 rz;	—	626;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Drehungsachsen.
32, 45, 46, 39; 58, 82;	263 od. 265 od. 268 od. 274 od. 277 od. 279 od. 280; 323 ckz;	480 od. 481 od. 482;	597 i;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der tetragonalen Schraubenachse mit 2 digonalen Drehungsachsen.
58, 82; (19 ckz)rz; 32, 45; 36 rz;	265 od. 280 od. 323 od. 324; 267 rz od. 264 i od. 275 i;	457 {uv} i od. 483;	627;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen Schraubenachse mit 2 digonalen Drehachsen [1 0 0], [0 1 0].
[32, 46, 58] rz; (19 cz)rz; 123ckz;	243 rz od. 267 rz od. 263 cz od. 274 cz od. 323 rz;	—	628;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{D}_{4h}^{10}$.
[1, 4] rz; [41,(19ckz)]rz; [83, 88] cz;	161 rz; 278 rz od. 262 rz od. 267 rz od. 330 {uu} i od. 331 {u u} i;	460;	629;	Koordinatenanfangspunkt (Symm. $\mathfrak{B}_d$) auf die digonalen Drehungsachsen der tetragonalen Schar.
(19 ckz)rz; (32, 36) rz; 58 rz;	243 rz od. 267 rz od. 332 ckz;	415;	630;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf die tetragonalen Schraubenachsen.
[1, 4] rz; 41 rz; (19 ckz)rz;	161 rz od. 313 od. 322; 267 rz;	458 i od. 459 i;	631;	K[illegible] Symme-[illegible] Drehachse der tetragonalen Schar, Schnittlinie zweier Spiegelebenen.
[1, 4] rz; 127 rz;	161 rz od. 269; 310 rz;	484;	632;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Drehungsachsen.
32 rz; 58 rz; [67, 89] cz;	269; 243 rz od. 317 cz od. 319 cz;	485;	633;	desgl.
[1, 4] rz; 36 rz; (19 cz)rz; 128 rz;	161 rz; 262 rz od. 267 rz od. 278 rz od. 310 rz od. 350 rz;	(449 i) rz od. (433 i) rz od. (434 i) rz;	(587 i) rz;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf einer tetragonalen Drehungsachse.
32 rz; 58 rz; (19 cz)rz; 36 rz; 121 rz;	243 rz od. 267 rz; 327 rz; (316 i) rz od. (264 i) rz;	(452 {uv} i) rz od. 486 rz;	622 rz;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer tetragonalen mit 4 digonalen Drehungsachsen.
[51, 54] rz; [130, 131] rz;	249 rz; 351 rz od. 352 rz;	487 rz;	634 rz;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Drehungsachsen.
113 rz; 120 rz; 149 rz;	353 rz od. 354 rz od. 355 rz;	—	635 rz;	desgl.

es in den Spiegelebenen $(0\,0\,1)_0$ und $(0\,0\,1)_{1/2}$. 456_i gibt die Punktlage auf der erstgenannten Spiegelebene an, die andere läßt sich leicht konstruieren. — [7]) Siehe vorige Fußnote. Die Punktlage auf der erstgenannten Spiegelebene ist 415.

Hexagonales und

Bei hexagonalen, trigonalen und rhomboedrischen Kristallen sind 3 verschiedene Elementarkörper für die Beschreibung der Gittereigenschaften möglich: Der rhomboedrische der gewöhnlich hexagonale und der orthohexagonale Elementarkörper. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Zähligkeiten und Eigensymmetrien beziehen sich im allgemeinen auf da orthohexagonale Elementarparallelepiped. Die Koordinaten der Punktlagen sind jedoch au das gewöhnlich hexagonale Elementarparallelepiped bezogen, da hier die Zähligkeiten nur hall so groß sind, wie im orthohexagonalen, und daher eine einfachere Möglichkeit der Angabe

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Trigonal pyramid. Kl.	$\mathfrak{C}_3^1$	Γ_h	—	$2\,C_3$[1])	—	$6\,C_1$
	$\mathfrak{C}_3^2$	Γ_h	—	—	—	$6\,C_1$
	$\mathfrak{C}_3^3$	Γ_h	—	—	—	$6\,C_1$
	$\mathfrak{C}_3^4$ [2])	Γ_{rh}	—	$6\,C_3$	—	$18\,C_1$
Rhomboedr. Klasse	$\mathfrak{C}_{3i}^1$	Γ_h	$2\,C_{3i}$, $2\,C_{3i}$; $6\,C_i$, $6\,C_i$;	$4\,C_3$ [3])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{3i}^2$ [2])	Γ_{rh}	$6\,C_{3i}$, $6\,C_{3i}$; $18\,C_i$, $18\,C_i$;	$12\,C_3$	—	$36\,C_1$

[1]) Es gibt hier 3 verschiedene Möglichkeiten. — [2]) Die Angaben der Koordinate beziehen sich hier auf ein rhomboedrisches Elementarparallelepiped, die Angaben d

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Kein Freiheitsgrad	1 Freiheits-grad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei-heitsgr.
Ditrigon. pyramid. Kl.	$\mathfrak{C}_{3v}^1$	Γ_h	—	$2\,C_{3v}$[1])	$6\,C_s$	$12\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{3v}^2$	Γ_h	—	$2\,C_{3v}$; $4\,C_3$	$6\,C_s$	$12\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{3v}^3$	Γ_h	—	$4\,C_3$[1])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{3v}^4$	Γ_h	—	$4\,C_3$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{3v}^5$ [3])	Γ_{rh}	—	$6\,C_{3v}$	$18\,C_s$	$36\,C_1$
	$\mathfrak{C}_{3v}^6$ [3])	Γ_{rh}	—	$12\,C_3$	—	$36\,C_1$
Trigonal trapezoedrische Kl.	$\mathfrak{D}_3^1$	Γ_h	$2\,D_3$, $2\,D_3$, $2\,D_3$, $2\,D_3$, $2\,D_3$, $2\,D_3$;	$4\,C_3$[1]); $6\,C_2$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{D}_3^2$	Γ_h	$2\,D_3$, $2\,D_3$;	$4\,C_3$[2])*; $6\,C_2$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{D}_3^3$	Γ_h	—	$6\,C_2$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{D}_3^4$	Γ_h	—	$6\,C_2$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{D}_3^5$	Γ_h	—	$6\,C_2$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{D}_3^6$	Γ_h	—	$6\,C_2$[2])	—	$12\,C_1$
	$\mathfrak{D}_3^7$ [3])	Γ_{rh}	$6\,D_3$, $6\,D_3$;	$12\,C_3$[2]); $18\,C_2$[2]	—	$36\,C_1$

[1]) Es gibt hier 3 verschiedene Möglichkeiten. — [2]) Es gibt hier 2 verschied Möglichkeiten.

trigonales Kristallsystem.

besteht. Wenn also im folgenden eine n-zählige Punktlage von bestimmter Eigensymmetrie angegeben ist, so entspricht ihr die Angabe von $n/2$ zusammengehörigen Koordinatenwerten. Wenn in einzelnen Fällen rhomboedrische Elementarzellen verwendet werden, so ist dies in jedem einzelnen Fall speziell angegeben. Die Zähligkeiten im rhomboedrischen, gewöhnlich hexagonalen und orthohexagonalen Elementarkörper verhalten sich immer wie 1:3:6, die Eigensymmetrie bleibt erhalten.

<table>
<tr><th>Koordinaten der Punktlagen</th><th>Bemerkung</th></tr>
<tr><td>— | 154 od. 158 od. 159; | — | 502;</td><td></td></tr>
<tr><td>— | — | — | 503;</td><td></td></tr>
<tr><td>— | — | — | 504;</td><td></td></tr>
<tr><td>— | 160 | — | 505;</td><td>tio.
Koordinatenanfangspunkt auf einer trigonalen Achse.</td></tr>
<tr><td>1, 4; 102, 104; | 161 od. 203; | — | 502 i;</td><td>Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer trigonalen Drehachse mit Symmetriezentrum.</td></tr>
<tr><td>1, 8; 100, 103; | 160 i; | — | 505 i;</td><td>Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf trigonaler Drehachse.</td></tr>
</table>

Zähligkeiten auf das orthohexagonale. — [3]) Es gibt hier 2 verschiedene Möglichkeiten.

<table>
<tr><td>— | 154 od. 158 od. 159; | 406; | 532;</td><td>Koordinatenanfangspunkt auf einer trigonalen Drehachse.</td></tr>
<tr><td>— | 154; 203; | 407; | 533;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 162 od. 207 od. 208; | — | 534;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 162 od. 209; | — | 535;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 160; | 408; | 536;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 211; | — | 537;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>1, 4, 27, 28, 29, 30; | 161 od. 205 od. 206; 223 od. 224; | — | 538;</td><td>Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der digonalen und trigonalen Drehachsen.</td></tr>
<tr><td>1, 4; | 161 od. 204; 225 od. 226; | — | 539;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 227 od. 228; | — | 540;</td><td>Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer digonalen Drehachse und trigonalen Schraubenachse.</td></tr>
<tr><td>— | 219 od. 221; | — | 541;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 229 od. 230; | — | 542;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>— | 220 od. 222; | — | 543;</td><td>desgl.</td></tr>
<tr><td>1, 8; | 160 i; 231 od. 232; | — | 544;</td><td>Koor[illegible] im Schnittpu[illegible]rehachse mit 3 digonalen Drehachsen.</td></tr>
</table>

[3]) Die Koordinaten haben Bezug auf ein rhomboedrisches, die Zähligkeiten auf ein orthohexagonales Elementarparallelepiped.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgr.	3 Freiheitsgr
Ditrigonal skalenoedrische Klasse	$\mathfrak{D}_{3d}^{1}$	Γ_h	$2D_{3d}, 2D_{3d}; 4D_3, 4D_3; 6C_{2h}, 6C_{2h};$	$4C_{3v}; 8C_3; 12C_2$ 1)	$12C_s$	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_{3d}^{2}$	Γ_h	$4D_3, 4D_3, 4D_3; 4C_{3i}; 12C_i;$	$8C_3$ 1); $12C_2$	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_{3d}^{3}$	Γ_h	$2D_{3d}, 2D_{3d}; 6C_{2h}, 6C_{2h};$	$4C_{3v}$ 1); $12C_2$ 1)	$12C_s$	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_{3d}^{4}$	Γ_h	$4D_3; 4C_{3i}; 12C_i;$	$8C_3$ 1); $12C_2$	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_{3d}^{5}$ 2)	Γ_{rh}	$6D_{3d}, 6D_{3d}; 18C_{2h}, 18C_{2h};$	$12C_{3v}; 36C_2$ 1)	$36C_s$	$72C_1$
	$\mathfrak{D}_{3d}^{6}$ 2)	Γ_{rh}	$12D_3; 12C_{3i}; 36C_i;$	$24C_3; 36C_2$	—	$72C_1$
Trigon. bipyram. Kl.	$\mathfrak{C}_{3h}^{1}$	Γ_h	$2C_{3h}, 2C_{3h}, 2C_{3h}, 2C_{3h}, 2C_{3h}, 2C_{3h};$	$4C_3$ 3)	$6C_s$ 1)	$12C_1$
Ditrigonal bipyram. Kl.	$\mathfrak{D}_{3h}^{1}$	Γ_h	$2D_{3h}, 2D_{3h}, 2D_{3h}, 2D_{3h}, 2D_{3h}, 2D_{3h};$	$4C_{3v}$ 3); $6C_{2v}$ 1)	$12C_s$ 3)	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_{3h}^{2}$	Γ_h	$4D_3, 4D_3, 4D_3; 4C_{3h}, 4C_{3h}, 4C_{3h};$	$8C_3$ 3); $12C_2$	$12C_s$	$24C_1$
	$\mathfrak{D}^{3}{}_{h}{}^{2}$	Γ_h	$2D_{3h}, 2D_{3h}; 4C_{3h}, 4C_{3h};$	$4C_{3v}; 6C_{2v}$ 1); $8C_3$	$12C_s$ 3)	$24C$
	$\mathfrak{D}_{3h}^{4}$	Γ_h	$4D_3; 4C_{3h}, 4C_{3h}, 4C_{3h};$	$8C_3$ 1); $12C_2$	$12C_s$	$24C$
hexagonal pyramidale Kl.	$\mathfrak{C}_{6}^{1}$	Γ_h	—	$2C_6; 4C_3; 6C_2$	—	$12C$
	$\mathfrak{C}_{6}^{2}$	Γ_h	—	—	—	$12C$
	$\mathfrak{C}_{6}^{3}$	Γ_h	—	—	—	$12C$
	$\mathfrak{C}_{6}^{4}$	Γ_h	—	$6C_2$ 1)	—	$12C$
	$\mathfrak{C}_{6}^{5}$	Γ_h	—	$6C_2$ 1)	—	$12C$
	$\mathfrak{C}_{6}^{6}$	Γ_h	—	$4C_3$ 1)	—	$12C$
Dihexagon. pyramidale Klasse	$\mathfrak{C}_{6v}^{1}$	Γ_h	—	$2C_{6v}; 4C_{3v}; 6C_{2v}$	$12C_s$ 4)	$24C$
	$\mathfrak{C}_{6v}^{2}$	Γ_h	—	$4C_6; 8C_3; 12C_2$	—	$24C$
	$\mathfrak{C}_{6v}^{3}$	Γ_h	—	$4C_{3v}; 8C_3$	$12C_s$	$24C$
	$\mathfrak{C}_{6v}^{4}$	Γ_h	—	$4C_{3v}$ 4)	$12C_s$	$24C$
Hexagonal bipyramidale Kl.	$\mathfrak{C}_{6h}^{1}$	Γ_h	$2C_{6h}, 2C_{6h}; 4C_{3h}, 4C_{3h}; 6C_{2h}, 6C_{2h}$	$4C_6; 8C_3; 12C_2$	$12C_s$ 4)	$24C$
	$\mathfrak{C}_{6h}^{2}$	Γ_h	$4C_{3i}; 4C_{3h}, 4C_{3h}, 4C_{3h}; 12C_i;$	$8C_3$ 4)	$12C_s$	$24C$

1) Es gibt hier 2 verschiedene Möglichkeiten. — 2) Die Koordinaten haben Bezug a ein rhomboedrisches, die Zähligkeiten auf ein orthohexagonales Elementarparallelepiped.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 4; 93, 95; 102, 104;	161; 307; 223*i* od. 224*i*	407*i*;	533*i*;	
32, 94, 96; 58; 106*ckz*;	265 od. 305; 359;	—	600;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digonalen Drehachsen u. 1 trigonalen Drehachse, die Schnittlinie von 3 Gleitspiegelebenen ist.
1, 4; 102, 104;	161 od. 204; 225*i* od. 226*i*;	406*i*;	539*i*;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum auf einer trigonalen Drehachse.
32; 58; 105*ckz*;	265 od. 306; 360;	—	601;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer trigonalen mit 3 digonalen Drehachsen.
1, 8; 100, 103;	160*i*; 231*i* od. 232*i*;	408*i*;	544*i*;	desgl.
15*rz*; 1*rz*; 111*rz*;	(160*i*)*rz*; 231*rz*;	—	602;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf der trigon. Drehachse.
1, 4, 27, 28, 29, 30;	161 od. 205 od. 206;	409 od. 410;	545;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer trigonalen Drehachse mit einer Spiegelebene.
1, 4, 27, 28, 29, 30;	161 od. 205 od. 206; 223 od. 224;	461 od. 462 od. 463;	603;	Koordinatenanfangspunkt mit voller Symmetrie der ditrigonalen bipyramidalen Klasse.
32, [27, 28]*ckz*; 58, 84, 85;	265 od. 205*ckz* od. 206*ckz*; 223*ckz*;	464;	604;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer trigonalen mit 3 digonalen Drehachsen.
1, 4; 93, 95;	161; 225 od. 226; 307;	465 od. 466 od. 467;	605;	Koordinatenanfangspunkt mit voller Symmetrie der dazugehörigen Kristallklasse.
32; 58, 97, 98;	265 od. 308; 225 *ckz*;	468;	606;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{T}_{3h}^2$.
—	154; 203; 216;	—	546;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf hexagonaler Drehachse.
—	—	—	547;	Koordinatenanfangspunkt in beliebiger Lage auf hexagonaler Schraubenachse. Beide Raumgruppen unterscheiden sich nur durch den Windungsraum der Schraubenachsen.
—	—	—	548;	
—	212 od. 217;	—	549;	Beide Raumgruppen unterscheiden sich lediglich durch den Windungsraum der trigonalen Schraubenachsen.
—	212 od. 210;	—	550;	
—	162 od. 209;	—	551;	
—	154; 203; 216;	469 od. 470;	607;	K[illegible] auf einer [illegible]
—	162; 309; 216 *ckz*;	—	608;	desgl.
—	162; 203 *ckz*;	471;	609;	Koordinatenanfangspkt. auf einer hexagon. Achse, die als Drehachse trigon. ist.
—	162 od. 209;	472;	610;	—
1, 4; 93, 95; 102, 104;	161; 307; 216*i*;	409*i* od. 410*i*;	546*i*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer hexagonalen Drehachse mit einer Spiegelebene.
58; 32, 94, 96; 106 *ckz*;	265 od. 305;	473;	611;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf hexagonaler Schraubenachse.

[3]) Es gibt hier 3 verschiedene Möglichkeiten. — [4]) Es gibt hier 2 verschiedene Möglichkeiten.

Tabelle 52.

Kristallklasse	Raumgruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen			
			Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgr.	3 Freiheitsgr.
Hexagonal trapezoedr. Kl.	$\mathfrak{D}_6^1$	Γ_h	$2\boldsymbol{D}_6, 2\boldsymbol{D}_6; 4\boldsymbol{D}_3, 4\boldsymbol{D}_3;$ $6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V};$	$4C_6; 8C_3$ $12C_2$[2])	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_6^2$	Γ_h	—	$\boldsymbol{12C_2}$[1])	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_6^3$	Γ_h	—	$\boldsymbol{12C_2}$[1])	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_6^4$	Γ_h	$6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V};$	$12C_2$[3])	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_6^5$	Γ_h	$6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V}, 6\boldsymbol{V};$	$12C_2$[3])	—	$24C_1$
	$\mathfrak{D}_6^6$	Γ_h	$4\boldsymbol{D}_3, 4\boldsymbol{D}_3, 4\boldsymbol{D}_3, 4\boldsymbol{D}_3;$	$8C_3$[1]); $12C_2$[1])	—	$24C_1$
Dihexagonal bipyramidale Kl.	$\mathfrak{D}_{6h}^1$	Γ_h	$2\boldsymbol{D}_{6h}, 2\boldsymbol{D}_{6h}; 4\boldsymbol{D}_{3h}, 4\boldsymbol{D}_{3h};$ $6\boldsymbol{V}_h, 6\boldsymbol{V}_h;$	$4C_{6v}; 8C_{3v};$ $12C_{2v}$[2])	$24C_s$[4])	$48C_1$
	$\mathfrak{D}_{6h}^2$	Γ_h	$4\boldsymbol{D}_6; 8\boldsymbol{D}_3; 12\boldsymbol{V};$ $4\boldsymbol{C}_{6h}; 8\boldsymbol{C}_{3h}; 12\boldsymbol{C}_{2h};$	$8C_6; 16C_3;$ $24C_2$[5])	$24C_s$	$48C_1$
	$\mathfrak{D}_{6h}^3$	Γ_h	$4\boldsymbol{D}_{3h}; 8\boldsymbol{C}_{3h}; 12\boldsymbol{C}_{2h};$ $4\boldsymbol{D}_{3d}; 8\boldsymbol{D}_3;$	$8C_{3v}; 12C_{2v};$ $16C_3; 24C_2$	$24C_s$[1])	$48C_1$
	$\mathfrak{D}_{6h}^4$	Γ_h	$4\boldsymbol{D}_{3d}; 12\boldsymbol{C}_{2h};$ $4\boldsymbol{D}_{3h}, 4\boldsymbol{D}_{3h}, 4\boldsymbol{D}_{3h};$	$8C_{3v}$[1]); $12C_{2v};$ $24C_2$	$24C_s$[1])	$48C_1$

Kubisches

Kristallklasse	Raumgruppe	Translat.-gruppe	Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Freiheitsgr.	3 Freiheitsgr.
Tetraedr. pentagondodekaedr. Klasse	$\mathfrak{T}^1$	Γ_c	$1\boldsymbol{T}, 1\boldsymbol{T}; 3\boldsymbol{V}, 3\boldsymbol{V};$	$4C_3; 6C_2$[4])	—	$12C_1$
	$\mathfrak{T}^2$	Γ_c'	$4\boldsymbol{T}, 4\boldsymbol{T}, 4\boldsymbol{T}, 4\boldsymbol{T};$	$16C_3; 24C_2$[1])	—	$48C$
	$\mathfrak{T}^3$	Γ_c''	$2\boldsymbol{T}; 6\boldsymbol{V};$	$8C_3; 12C_2$[1])	—	$24C$
	$\mathfrak{T}^4$	Γ_c	—	$4\boldsymbol{C}_3$	—	$12C$
	$\mathfrak{T}^5$	Γ_c''	—	$8\boldsymbol{C}_3; 12\boldsymbol{C}_2$	—	$24C$
Dyakisdodekaedrische Klasse	$\mathfrak{T}_h^1$	Γ_c	$1\boldsymbol{T}_h, 1\boldsymbol{T}_h; 3\boldsymbol{V}_h, 3\boldsymbol{V}_h;$	$6C_{2v}$[4]); $8C_3$	$12C_s$[1])	$24C$
	$\mathfrak{T}_h^2$	Γ_c	$2\boldsymbol{T}; 6\boldsymbol{V}; 4\boldsymbol{C}_{3i}, 4\boldsymbol{C}_{3i};$	$8C_3; 12C_2$[1])	—	$24C$
	$\mathfrak{T}_h^3$	Γ_c'	$4\boldsymbol{T}_h, 4\boldsymbol{T}_h; 8\boldsymbol{T}; 24\boldsymbol{C}_{2h};$	$24C_{2v}; 32C_3; 48C_2$	$48C_s$	$96C$
	$\mathfrak{T}_h^4$	Γ_c'	$8\boldsymbol{T}, 8\boldsymbol{T}; 16\boldsymbol{C}_{3i}, 16\boldsymbol{C}_{3i};$	$32C_3; 48C_2$	—	$96C$
	$\mathfrak{T}_h^5$	Γ_c''	$2\boldsymbol{T}_h; 6\boldsymbol{V}_h; 8\boldsymbol{C}_{3i};$	$12C_{2v}$[1]); $16C_3$	$24C_s$	$48C$
	$\mathfrak{T}_h^6$	Γ_c	$4\boldsymbol{C}_{3i}, 4\boldsymbol{C}_{3i};$	$8C_3$	—	$24C$
	$\mathfrak{T}_h^7$	Γ_c''	$8\boldsymbol{C}_{3i}, 8\boldsymbol{C}_{3i};$	$16C_3;$ $\boldsymbol{24C_2}$	—	$48C$

[1]) Es gibt hier 2 verschiedene Möglichkeiten. — [2]) Es gibt hier 5 verschiedene Möglichkeiten. — [3]) Es gibt hier 6 verschiedene Möglichkeiten.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 4; 93, 95; 102, 104;	161; 307; 216*i* od. 223*i* od. 224*i*; od. 225*i* od. 226*i*;	—	612;	Koordinatenanfangspkt. im Schnittpkt. der hexagon. und digon. Drehachsen.
—	362 od. 363;	—	613;	Die beiden Raumgruppen unterscheiden sich nur durch den Windungsraum der Schraubenachsen.
—	364 od. 365;	—	614;	
99, 101, 107, 110;	233{*uu*}*i* od. 234{*uu*}*i* od. 235*i* od. 236*i* od. 366 od. 367;	—	615;	desgl.
99, 101, 108, 109;	237{*uu*}*i* od. 238{*uu*}*i* od. 239{*uu*}*i* od. 240{*uu*}*i* od. 366 od. 368;	—	616;	desgl.
32, 58, 97, 98;	265 od. 308; 360 od. 369;	—	617;	[illegible] im Schnitt-[illegible] Schraubenachse mit 3 digonalen Drehachsen.
1, 4; 93, 95; 102, 104;	161; 307; 216*i* od. 223*i* od. 224*i* od. 225*i* od. 226*i*;	461*i* od. 469*i* od. 470*i* od. 462*i*;	603*i*;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum auf einer hexagonalen Drehachse.
32; 93*ckz*; 102*ckz*; 58; 97*ckz*; 106*ckz*;	265; 309*i*; (216*i*)*ckz* od. (225*i*)*ckz* od. (223*i*)*ckz*;	468{*uv*}*i*;	636;	desgl.
32; 93*ckz*; 106*ckz*; 58; 97*ckz*;	265; 360; 309*i*; (241*i*)*ckz*;	488 od. 489;	637;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt eine[illegible]-achse mit [illegible], von denen eine die Richtung (0 1 0) hat.
32; 102; 58, 97, 98;	265 od. 308; 360; 369 *ckz*;	468*i* od. 474*i*;	617*i*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{D}_{6h}^{3}$.

Kristallsystem.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 8; 103, 100;	333; 213*i* od. 214*i* od. 215*i* od. 218*i*;	—	618;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 digon. Drehungsachsen.
[33, 40, 77, 90]*bz*;	333*fz*; (218*i*)*fz* od. 345*fz*;	—	618*fz*;	desgl.
1*rz*; 100*rz*;	333*rz*; (213*i*)*rz* od. (218*i*)*rz*;	—	618*rz*;	desgl.
—	334;	—	619;	Koordinatenanfangspunkt auf der trigonalen Achse im Schnittpunkt von 3 digonalen Schraubenachsen.
—	335*rz*; 337*rz*;	—	620*rz*;	Koordinatenanfangspunkt auf der trigonalen Achse im Schnittpunkt von 3 Ebenen digonaler Drehachsen.
1, 8; 100, 103;	213*i* od. 214*i* od. 215*i* od. 218*i*; 333*i*;	475*i* od. 476*i*;	618*i*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der trigonalen mit den digonalen Drehungsachsen.
1*rz*; 100*rz*; [77, 90]*bz*;	347; (213*i*)*rz* od. (218*i*)*rz*;	—	638;	desgl.
[33, 40]*bz*; 127*rz*; 142*fz*;	(218*i*)*fz*; (333*i*)*fz*; 380*fz*;	(475*i*)*fz*;	(618*i*)*fz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der Spiegelebenen mit digonalen und trigonalen Achsen.
[116, 118]*rz*; [132, 137]*fz*;	358*fz*; 381*fz*;	—	639*fz*;	desgl.
1*rz*; 100*rz*; 127*rz*;	(213*i*)*rz* od. (218*i*)*rz*; (333*i*)*rz*;	(475*i*)*rz*;	(618*i*)*rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 Spiegelebenen.
[33, 40]*bz*;	334*i*	—	619*i*;	Koordinatenanfangspunkt im Symmetriezentrum.
(1*rz*)*fz*, 127*rz*;	(336*i*)*rz*; 372*rz*;	—	(620*i*)*rz*;	Koordinatenanfangspunkt in einem Symmetriezentrum.

[4]) Hier gibt es 4 verschiedene Möglichkeiten. — [5]) Hier gibt es 3 verschiedene Möglichkeiten.

Kristall-klasse	Raum-gruppe	Translat.-gruppe	Zähligkeit und Eigensymmetrie der Punktlagen: Kein Freiheitsgrad	1 Freiheitsgrad	2 Frei-heitsgr.	3 Frei. heitsgr.
Hexakistetraedrische Klasse	$\mathfrak{T}_d^1$	Γ_c	$\mathbf{1\,T_d,\ 1\,T_d;\ 3\,V_d,\ 3\,V_d;}$	$4C_{3v}$; $6C_{2v}$[1]; $12C_2$	$12C_s$	$24C_1$
	$\mathfrak{T}_d^2$	Γ_c'	$\mathbf{4\,T_d,\ 4\,T_d,\ 4\,T_d,\ 4\,T_d;}$	$16C_{3v}$; $24C_{2v}$[1]	$48C_s$	$96C_1$
	$\mathfrak{T}_d^3$	Γ_c''	$\mathbf{2\,T_d;\ 6\,V_d;\ 12\,S_4;}$	$8C_{3v}$; $12C_{2v}$; $24C_2$	$24C_s$	$48C_1$
	$\mathfrak{T}_d^4$	Γ_c	$\mathbf{2\,T;\ 6\,V;\ 6\,S_4,\ 6\,S_4;}$	$8C_3$; $12C_2$[2]	—	$24C_1$
	$\mathfrak{T}_d^5$	Γ_c'	$\mathbf{8\,T,\ 8\,T;\ 24\,S_4,\ 24\,S_4;}$	$32C_3$; $48C_2$[1]	—	$96C_1$
	$\mathfrak{T}_d^6$	Γ_c''	$\mathbf{12\,S_4,\ 12\,S_4;}$	$\mathbf{16\,C_3}$; $24C_2$	—	$48C_1$
Pentagonikositetraedrische Klasse	$\mathfrak{O}^1$	Γ_c	$\mathbf{1\,O,\ 1\,O;\ 3\,D_4,\ 3\,D_4;}$	$6C_4$[3]; $8C_3$; $12C_2$[1]	—	$24C_1$
	$\mathfrak{O}^2$	Γ_c	$\mathbf{2\,T;\ 4\,D_3,\ 4\,D_3;\ 6\,V,\ 6\,V,\ 6\,V;}$	$8C_3$; $12C_2$[4]	—	$24C_1$
	$\mathfrak{O}^3$	Γ_c'	$\mathbf{4\,O,\ 4\,O;\ 8\,T;\ 24\,V;}$	$24C_4$; $32C_3$; $48C_2$[2]	—	$96C_1$
	$\mathfrak{O}^4$	Γ_c'	$\mathbf{8\,T,\ 8\,T;\ 16\,D_3,\ 16\,D_3;}$	$32C_3$; $48C_2$[1]	—	$96C_1$
	$\mathfrak{O}^5$	Γ_c''	$\mathbf{2\,O;\ 6\,D_4;\ 8\,D_3;\ 12\,V;}$	$12C_4$[1]; $16C_3$; $24C_2$[1]	—	$48C_1$
	$\mathfrak{O}^6$	Γ_c	$\mathbf{4\,D_3,\ 4\,D_3;}$	$8C_3$; $12C_2$	—	$24C_1$
	$\mathfrak{O}^7$	Γ_c	$\mathbf{4\,D_3,\ 4\,D_3;}$	$8C_3$; $12C_2$	—	$24C_1$
	$\mathfrak{O}^8$	Γ_c''	$\mathbf{8\,D_3,\ 8\,D_3;\ 12\,V,\ 12\,V;}$	$16C_3$; $24C_2$[2]	—	$48C_1$
Hexakisoktaedrische Klasse	$\mathfrak{O}_h^1$	Γ_c	$\mathbf{1\,O_h,\ 1\,O_h;\ 3\,D_{4h},\ 3\,D_{4h};}$	$6C_{4v}$[1]; $8C_{3v}$; $12C_{2v}$[2]	$24C_s$[2]	$48C_1$
	$\mathfrak{O}_h^2$	Γ_c	$\mathbf{2\,O;\ 6\,D_4;\ 8\,C_{3i};\ 12\,S_4;}$	$12C_4$; $16C_3$; $24C_2$[1]	—	$48C_1$
	$\mathfrak{O}_h^3$	Γ_c	$\mathbf{2\,T_h;\ 6\,V_h;\ 6\,V_d,\ 6\,V_d;\ 8\,D_3;}$	$12C_{2v}$[2]; $16C_3$; $24C_2$	$24C_s$	$48C_1$
	$\mathfrak{O}_h^4$	Γ_c	$\mathbf{2\,T_d;\ 4\,D_{3d},\ 4\,D_{3d};\ 6\,V_d;\ 12\,V;}$	$8C_{3v}$, $12C_{2v}$; $24C_2$[1]	$24C_s$	$48C_1$
	$\mathfrak{O}_h^5$	Γ_c'	$\mathbf{4\,O_h,\ 4\,O_h;\ 8\,T_d;\ 24\,V_h;}$	$24C_{4v}$, $32C_{3v}$; $48C_{2v}$[2]	$96C_s$[1]	$192C_1$
	$\mathfrak{O}_h^6$	Γ_c'	$\mathbf{8\,O;\ 8\,T_h;\ 24\,C_{4h};\ 24\,V_d;}$	$48C_4$; $48C_{2v}$; $64C_3$; $96C_2$	$96C_s$	$192C_1$
	$\mathfrak{O}_h^7$	Γ_c'	$\mathbf{8\,T_d,\ 8\,T_d;\ 16\,D_{3d},\ 16\,D_{3d};}$	$32C_{3v}$; $48C_{3v}$; $96C_2$	$96C_s$	$192C_1$
	$\mathfrak{O}_h^8$	Γ_c'	$\mathbf{16\,T;\ 32\,C_{3i};\ 32\,D_3;\ 48\,S_4;}$	$64C_3$; $96C_2$[1]	—	$192C_1$
	$\mathfrak{O}_h^9$	Γ_c''	$\mathbf{2\,O_h;\ 6\,D_{4h};\ 8\,D_{3d};\ 12\,V_d;}$	$12C_{4v}$; $16C_{3v}$; $24C_{2v}$[1]; $48C_2$	$48C_s$[1]	$96C_1$
	$\mathfrak{O}_h^{10}$	Γ_c''	$\mathbf{16\,C_{3i};\ 16\,D_3;\ 24\,V;\ 24\,S_4;}$	$32C_3$; $48C_2$[1]	—	$96C_1$

[1] Hier gibt es 2 verschied. Möglichkeiten. — [2] Hier gibt es 3 verschied. Möglichkeiten.

Koordinaten der Punktlagen				Bemerkung
1, 8; 100, 103;	333; 215 *i* od. 218 *i*; 346 *i*;	490;	640;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der tetragon. Drehspiegelachsen mit trigonalen Drehungsachsen.
[33, 40, 77, 90] *bz*;	333 *fz*; (218 *i*) *fz* od. 345 *fz*;	490 *fz*;	640 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{T}_d^1$.
1 *rz*; 100 *rz*; 140 *rz*;	333 *rz*; (218 *i*) *rz*; (338 *i*) *rz*;	490 *rz*;	640 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{T}_d^1$.
1 *rz*; 100 *rz*; 140, 141;	333 *rz*; (218 *i*) *rz* od. 339 *i* od. 340 *i*;	—	641;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 3 trigon. Drehungsachsen.
[(1) *rz*, 80] *fz*; 142 *fz*, 150 *rz*;	(333 *rz*) *fz*; [(218 *i*) *rz*] *fz* od. 380 *fz*;	—	641 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 4 trigon. Drehungsachsen.
[144, 143] *rz*;	356 *rz*; 373 *rz*;	—	642 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der trigonalen Achse mit den Gleitspiegelebenen.
1, 8; 100, 103;	213 *i* od. 214 *i* od. 215 *i* od. 218 *i*; 333 *i*; 341 *i* od. 342 *i*;	—	643;	Koor[illegible] im Schnittpu[illegible]ehungsachsen.
1 *rz*; [77, 90] *bz*; 100 *rz*, 140, 141;	347; (218 *i*) *rz* od. 339 *i* od. 340 *i* od. 343{*uu*} *i* od. 344{*uu*} *i*;	—	644;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 4 trigonalen Drehungsachsen.
[33, 40] *bz*; (15 *rz*) *fz*; 142 *fz*;	(218 *i*) *fz*; (333 *i*) *fz*; (341 *i*) *fz* od. (342 *i*) *fz* od. 380 *fz*;	—	643 *fz*;	desgl.
49 *fz*, 52 *fz*; [132, 137] *fz*;	358 *fz*; 381 *fz* od. 382 *fz*;	—	645 *fz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt der trigonalen Drehachsen.
1 *rz*; 100 *rz*; 127 *rz*; 140 *rz*;	(213 *i*) *rz* od. (218 *i*) *rz*; (333 *i*) *rz*; (341 *i*) *rz* od. 374 *rz*;		643 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt von 4 trigonalen Drehachsen.
133, 136;	348; 370;	—	646;	Diese beid[illegible]cheiden sich nur durc[illegible] Schraubenachsen. i[illegible] im Schnittpunkt l[illegible]ehachsen.
134, 138;	349; 371;	—	647;	
(133, 134) *rz*; (145, 143) *rz*;	357 *rz*; 375 *rz* od. 376 *rz* od. 377 *rz*;	—	648 *rz*;	Koordinatenanfangspunkt wie in $\mathfrak{O}^6$ und $\mathfrak{O}^7$.
1, 8; 100, 103;	215 *i* od. 218 *i*; 333 *i*; 338 *i* od. 341 *i* od. 342 *i*;	490 *i* od. 491 *i* od. 492 *i*;	643 *i*;	Wie in den entsprechenden niedrigen symmetrischen kubischen Klassen.
1 *rz*; 100 *rz*; 127 *rz*; 140 *rz*;	(218 *i*) *rz*; (333 *i*) *rz*; (338 *i*) *rz* od. (341 *i*) *rz*;	—	649;	
1 *rz*; 100 *rz*; 140, 141; 127 *rz*;	(218 *i*) *rz* od. 339 *i* od. 340 *i*; (333 *i*) *rz*; 378 *i*;	493 *i*;	644 *i*;	
1 *rz*; [77, 90] *bz*; 100 *rz*; 140 *rz*;	347; (218 *i*) *rz*; (333 *i*) *rz* od. 379{*uu*} *i*;	495;	650;	
[33, 40] *bz*; (15 *rz*) *fz*; 142 *fz*;	(218 *i*) *fz*; (333 *i*) *fz*; 380 *fz* od. (341 *i*) *fz* od. (342 *i*) *fz*;	(490 *i*) *fz* od. (491 *i*) *fz*;	(643 *i*) *fz*;	
(1 *rz*) *fz* (15 *rz*) *fz*; 141 *fz*; 142 *fz*;	[(218 *i*) *rz*] *fz*; 380 *fz*; [(333 *i*) *rz*] *fz*; [341 *i*) *rz*] *fz*;	(494{*uv*} *i*) *fz*;	649 *fz*;	
[116, 118] *az*; [132, 137] *fz*;	358 *fz*; 381 *fz*; 388 *fz*;	496 *fz*;	651 *fz*;	
115 *fz*; 148 *fz*; 147 *fz*; 151 *fz*;	(158 *rz*) *fz*; (386 *i*) *fz* od. 389 *fz*;	—	652 *fz*;	
1 *rz*; 100 *rz*; 127 *rz*; 140 *rz*;	(218 *i*) *rz*; (333 *i*) *rz*; (338 *i*) *rz* od. (341 *i*) *rz*; (383 *i*) *rz*;	(491 *i*) *rz* od. (490 *i*) *rz*;	(643 *i*) *rz*;	
115 *fz*; 146 *rz*; 152; 153;	(357 *i*) *rz*; 387 *rz* od. (384 *i*) *rz*;	—	653 *rz*;	

3) Hier gibt es 4 verschied. Möglichkeiten. — 4) Hier gibt es 5 verschied. Möglichkeiten.

Tabelle 52a.

Spezielle Punktlagen zur Tabelle.

1	$0\,0\,0$	38	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};$	75	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2};$
2	$\frac{1}{2}\,0\,0$	39	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	76	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,0;$
3	$0\,\frac{1}{2}\,0$	40	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	77	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};$
4	$0\,0\,\frac{1}{2}$	41	$0\,\frac{1}{2}\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	78	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$
5	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$	42	$0\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	79	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$
6	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$	43	$0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};$	80	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};$
7	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	44	$0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	81	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,0;$
8	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	45	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	82	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$
9	$\frac{1}{4}\,0\,0$	46	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,0;$	83	$\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};$
10	$0\,\frac{1}{4}\,0$	47	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	84	$\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4};$
11	$0\,0\,\frac{1}{4}$	48	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	85	$\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4};$
12	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0$	49	$0\,0\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};$	86	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4};$
13	$\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{4}$	50	$0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4};$	87	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$
14	$0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$	51	$0\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$	88	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};$
15	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$	52	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};$	89	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,0;$
16	$\frac{3}{4}\,0\,0$	53	$0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4};$	90	$\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};$
17	$0\,\frac{3}{4}\,0$	54	$0\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$	91	$0\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8},\ 0\,\frac{1}{4}\,\frac{7}{8};$
18	$0\,0\,\frac{3}{4}$	55	$\frac{1}{4}\,0\,0,\ \frac{3}{4}\,0\,0;$	92	$0\,\frac{3}{4}\,\frac{5}{8},\ 0\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{8};$
19	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$	56	$0\,\frac{1}{4}\,0,\ 0\,\frac{3}{4}\,0;$	93	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0,\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0;$
20	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$	57	$0\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,0;$	94	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0,\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2};$
21	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$	58	$0\,0\,\frac{1}{4},\ 0\,0\,\frac{3}{4};$	95	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2};$
22	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	59	$0\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4};$	96	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0;$
23	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}$	60	$0\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$	97	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4};$
24	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$	61	$\frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{2};$	98	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4};$
25	$\frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	62	$0\,0\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4};$	99	$0\,0\,0,\ 0\,0\,\frac{1}{3},\ 0\,0\,\frac{2}{3};$
26	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$	63	$\frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,0\,0;$	100	$0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0;$
27	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0$	64	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,0;$	101	$0\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,0\,\frac{1}{6},\ 0\,0\,\frac{5}{6};$
28	$\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0$	65	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,0;$	102	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,0;$
29	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}$	66	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2};$	103	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};$
30	$\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}$	67	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2};$	104	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};$
31	$0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,0;$	68	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$	105	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$
32	$0\,0\,0,\ 0\,0\,\frac{1}{2};$	69	$\frac{1}{4}\,0\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{4};$	106	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4};$
33	$0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0;$	70	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$	107	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{3},\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{2}{3};$
34	$0\,0\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2};$	71	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2};$	108	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{2}{3},\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{3};$
35	$0\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	72	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2};$	109	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{6},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{5}{6};$
36	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0;$	73	$0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2};$	110	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{5}{6},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{6};$
37	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,0\,\frac{1}{2};$	74	$\frac{3}{4}\,0\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$	111	$\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};$

112	$0\,0\,0,\ 0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0;$	123	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2};$
113	$0\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ 0\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$	124	$\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,0\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,0\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,0\,\frac{1}{4};$
114	$0\,0\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$	125	$0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ 0\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ 0\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ 0\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$
115	$0\,0\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2};$	126	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};$
116	$\frac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$	127	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$
117	$0\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,0\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};$	128	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$
118	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};$	129	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};$
119	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4};$	130	$0\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{8},\ 0\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8},\ \frac{1}{4}\,0\,\frac{7}{8};$
120	$0\,0\,\frac{1}{4},\ 0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ 0\,0\,\frac{3}{4},\ 0\,\frac{1}{2}\,0;$	131	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8},\ \frac{1}{4}\,0\,\frac{3}{8},\ \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8},\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{2}\,\frac{7}{8};$
121	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,0;$	132	$\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8},\ \frac{1}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{7}{8},\ \frac{7}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{7}{8},\ \frac{7}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{1}{8};$
122	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,0,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2};$	133	$\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8},\ \frac{5}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{7}{8},\ \frac{7}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{3}{8},\ \frac{3}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{5}{8};$

134	$\frac38\frac38\frac38,\ \frac78\frac18\frac58,\ \frac58\frac78\frac18,\ \frac18\frac58\frac78;$
135	$\frac58\frac58\frac58,\ \frac58\frac38\frac38,\ \frac38\frac58\frac38,\ \frac38\frac38\frac58;$
136	$\frac58\frac58\frac58,\ \frac18\frac78\frac38,\ \frac38\frac18\frac78,\ \frac78\frac38\frac18;$
137	$\frac18\frac38\frac78,\ \frac18\frac58\frac18,\ \frac78\frac38\frac18,\ \frac78\frac58\frac78;$
138	$\frac58\frac18\frac38,\ \frac18\frac38\frac58,\ \frac38\frac58\frac18,\ \frac78\frac78\frac78;$
139	$\frac58\frac18\frac38,\ \frac18\frac38\frac58,\ \frac38\frac58\frac18,\ \frac38\frac38\frac38;$
140	$\frac12 0\frac14,\ \frac14\frac12 0,\ 0\frac14\frac12,\ \frac12 0\frac34,\ \frac34\frac12 0,\ 0\frac34\frac12;$
141	$0\frac12\frac14,\ \frac14 0\frac12,\ \frac12\frac14 0,\ 0\frac12\frac34,\ \frac34 0\frac12,\ \frac12\frac34 0;$
142	$\frac14\frac14 0,\ \frac14\frac34 0,\ 0\frac14\frac14,\ 0\frac14\frac34,\ \frac14 0\frac14,\ \frac34 0\frac14;$
143	$\frac12\frac34\frac38,\ \frac38\frac12\frac34,\ \frac34\frac38\frac12,\ \frac12\frac14\frac18,\ \frac18\frac12\frac14,\ \frac14\frac18\frac12;$
144	$\frac38 0\frac14,\ \frac14\frac38 0,\ 0\frac14\frac38,\ \frac18 0\frac34,\ \frac34\frac18 0,\ 0\frac34\frac18;$
145	$\frac18 0\frac14,\ \frac14\frac18 0,\ 0\frac14\frac18,\ \frac38 0\frac34,\ \frac34\frac38 0,\ 0\frac34\frac38;$
146	$\frac18\frac18\frac18,\ \frac18\frac78\frac38,\ \frac38\frac18\frac78,\ \frac78\frac38\frac18,\ \frac78\frac78\frac78,\ \frac78\frac18\frac58,$ $\frac58\frac78\frac18,\ \frac18\frac58\frac78;$
147	$\frac18\frac18\frac18,\ \frac18\frac78\frac78,\ \frac38\frac18\frac38,\ \frac58\frac78\frac78,\ \frac78\frac58\frac78,\ \frac38\frac38\frac58,$ $\frac38\frac38\frac18,\ \frac58\frac58\frac58;$
148	$\frac38\frac38\frac38,\ \frac38\frac58\frac58,\ \frac58\frac38\frac58,\ \frac58\frac58\frac38,\ \frac78\frac78\frac78,\ \frac58\frac78\frac58,$ $\frac78\frac58\frac58,\ \frac58\frac58\frac78;$
149	$0\frac14\frac38,\ \frac14\frac12\frac58,\ 0\frac34\frac38,\ \frac14 0\frac18,\ 0\frac14\frac78,\ \frac34\frac12\frac18,$ $0\frac34\frac78,\ \frac34 0\frac58;$
150	$\frac14 00,\ 0\frac14 0,\ 00\frac14,\ \frac34 00,\ 0\frac34 0,\ 00\frac34,$ $\frac34\frac12 0,\ \frac12\frac34 0,\ \frac14\frac12 0,\ \frac12\frac14 0,\ \frac12 0\frac34,\ \frac12 0\frac14;$
151	$\frac14 00,\ \frac34 00,\ 0\frac14 0,\ 0\frac34 0,\ 00\frac14,\ 00\frac34,$ $\frac14 0\frac14,\ \frac14\frac12\frac14,\ 0\frac14\frac14,\ \frac12\frac14\frac14,\ \frac14\frac14 0,\ \frac14\frac14\frac12;$
152	$\frac18 0\frac14,\ \frac58\frac14\frac34,\ \frac38 0\frac34,\ \frac78\frac12\frac14,\ \frac14\frac18 0,\ \frac34\frac58\frac12,$ $\frac34\frac38 0,\ \frac14\frac78\frac12,\ 0\frac14\frac18,\ \frac12\frac34\frac58,\ 0\frac34\frac38,\ \frac12\frac14\frac78,$ $\frac78 0\frac34,\ \frac38\frac12\frac14,\ \frac18\frac12\frac34,\ \frac58 0\frac14,\ \frac34\frac78 0,\ \frac14\frac38\frac12,$ $\frac34\frac18\frac12,\ \frac14\frac58 0,\ 0\frac34\frac78,\ \frac12\frac14\frac38,\ \frac12\frac34\frac18,\ 0\frac14\frac58;$
153	$\frac38 0\frac14,\ \frac78\frac14\frac34,\ \frac18 0\frac34,\ \frac58\frac12\frac14,\ \frac14\frac38 0,\ \frac34\frac78\frac12,$ $\frac34\frac18 0,\ \frac14\frac58\frac12,\ 0\frac14\frac38,\ \frac12\frac34\frac78,\ 0\frac34\frac18,\ \frac12\frac14\frac58,$ $\frac58 0\frac34,\ \frac18\frac12\frac14,\ \frac38\frac12\frac34,\ \frac78 0\frac14,\ \frac34\frac58 0,\ \frac14\frac18\frac12,$ $\frac34\frac38\frac12,\ \frac14\frac78 0,\ 0\frac34\frac58,\ \frac12\frac14\frac18,\ \frac12\frac34\frac38,\ 0\frac14\frac78;$

154	$0 0 u$
155	$0 \frac12 u$
156	$\frac12 0 u$
157	$\frac12 \frac12 u$
158	$\frac13 \frac23 u$
159	$\frac23 \frac13 u$
160	$u u u$
161	$0 0 u,\ 0 0 \bar{u};$
162	$0 0 u;\ 0, 0, u+\frac12;$
163	$0 0 u,\ \frac12 0 \bar{u};$
164	$0 0 u,\ \frac12 \frac12 u;$
165	$0 0 u;\ \frac12, \frac12, u+\frac12;$
166	$0 0 u;\ \frac14, \frac14, u+\frac14;$
167	$0 0 u,\ \frac12 \frac12 \bar{u};$
168	$0 0 u;\ 0, \frac12, u+\frac14;$
169	$0 0 u;\ \frac12, 0, u+\frac12;$
170	$0 \frac12 u;\ 0, \frac12, u+\frac12;$
171	$0 \frac12 u;\ \frac12, 0, u+\frac12;$
172	$0 \frac12 u,\ 0 \frac12 \bar{u};$
173	$0 \frac12 u,\ \frac12 0 \bar{u};$
174	$0 \frac14 u,\ \frac12 \frac14 \bar{u};$
175	$0 \frac14 u;\ 0, \frac34, \frac12-u;$
176	$\frac12 0 u;\ \frac12, 0, u+\frac12;$
177	$\frac12 0 u,\ 0 \frac12 u;$
178	$\frac12 0 u,\ \frac12 0 \bar{u};$
179	$0 u 0,\ 0 \bar{u} 0;$
180	$0 u \frac12,\ 0 \bar{u} \frac12;$
181	$0 u \frac14,\ 0 \bar{u} \frac34;$
182	$\frac12 \frac12 u;\ \frac12, \frac12, u+\frac12;$
183	$\frac12 \frac12 u,\ 0 \frac12 \bar{u};$
184	$\frac12 \frac12 u;\ 0, \frac12, u+\frac12;$
185	$\frac12 \frac12 u,\ \frac12 \frac12 \bar{u};$
186	$\frac14 \frac14 u,\ \frac14 \frac34 \bar{u};$
187	$\frac14 \frac14 u;\ \frac14, \frac14, u+\frac12;$
188	$\frac14 \frac14 u,\ \frac14 \frac34 \bar{u};$
189	$\frac14 \frac14 u,\ \frac34 \frac34 u;$
190	$\frac12 u 0,\ \frac12 \bar{u} 0;$
191	$\frac12 u \frac12,\ \frac12 \bar{u} \frac12;$
192	$\frac12 u \frac14,\ \frac12 \bar{u} \frac34;$
193	$\frac14 u \frac14,\ \frac34 u \frac34;$
194	$u 0 0,\ \bar{u} 0 0;$
195	$u 0 \frac12,\ \bar{u} 0 \frac12;$
196	$u \frac12 0,\ \bar{u} \frac12 0;$
197	$u \frac12 \frac12,\ \bar{u} \frac12 \frac12;$
198	$u 0 0,\ \bar{u} 0 \frac12;$
199	$u \frac12 \frac12,\ \bar{u} \frac12 0;$
200	$u \frac14 \frac14,\ u \frac34 \frac34;$
201	$u 0 \frac14,\ \bar{u} \frac12 \frac14;$
202	$\frac14 u 0,\ \frac34 \bar{u} \frac12;$
203	$\frac13 \frac23 u,\ \frac23 \frac13 u;$
204	$\frac13 \frac23 u,\ \frac23 \frac13 \bar{u};$
205	$\frac13 \frac23 u,\ \frac13 \frac23 \bar{u};$
206	$\frac23 \frac13 u,\ \frac23 \frac13 \bar{u};$
207	$\frac13 \frac23 u;\ \frac13, \frac23, u+\frac12;$
208	$\frac23 \frac13 u;\ \frac23, \frac13, u+\frac12;$
209	$\frac13 \frac23 u;\ \frac23, \frac13, u+\frac12;$
209	$\frac13 \frac23 u;\ \frac23, \frac13, u+\frac12;$

210	$\frac12 \frac12 u;\ 0, \frac12, u+\frac13;\ \frac12, 0, u+\frac23;$
211	$u u u;\ u+\frac12,\ u+\frac12,\ u+\frac12;$
212	$0 0 u;\ 0, 0, u+\frac23;\ 0, 0, u+\frac13;$
213	$0 u \frac12,\ \frac12 0 u,\ u \frac12 0;$
214	$\frac12 u 0,\ 0 \frac12 u,\ u 0 \frac12;$
215	$\frac12 u \frac12,\ \frac12 \frac12 u,\ u \frac12 \frac12;$
216	$\frac12 \frac12 u,\ 0 \frac12 u,\ \frac12 0 u;$
217	$\frac12 \frac12 u;\ 0, \frac12, u+\frac23;\ \frac12, 0, u+\frac13;$
218	$u 0 0,\ 0 u 0,\ 0 0 u;$
219	$u 0 0,\ \bar{u} \bar{u} \frac13,\ 0 u \frac23;$
220	$u 0 0,\ 0 u \frac13,\ \bar{u} \bar{u} \frac23;$
221	$u 0 \frac12,\ \bar{u} \bar{u} \frac56,\ 0 u \frac16;$
222	$u 0 \frac12,\ 0 u \frac56,\ \bar{u} \bar{u} \frac16;$
223	$u \bar{u} 0,\ 2 \bar{u} \bar{u} 0,\ u 2u 0;$
224	$u \bar{u} \frac12,\ 2 \bar{u} \bar{u} \frac12,\ u 2u \frac12;$
225	$u u 0,\ 0 \bar{u} 0,\ \bar{u} 0 0;$
226	$u u \frac12,\ 0 \bar{u} \frac12,\ \bar{u} 0 \frac12;$
227	$u \bar{u} \frac13,\ 2 \bar{u} \bar{u} \frac23,\ u 2u 0;$
228	$u \bar{u} \frac56,\ 2 \bar{u} \bar{u} \frac16,\ u 2u \frac12;$
229	$u \bar{u} \frac16,\ 2 \bar{u} \bar{u} \frac56,\ u 2u \frac12;$
230	$u \bar{u} \frac23,\ 2 \bar{u} \bar{u} \frac13,\ u 2u 0;$
231	$u \bar{u} 0,\ \bar{u} 0 u,\ 0 u \bar{u};$
232	$u \bar{u} \frac12,\ \bar{u} \frac12 u,\ \frac12 u \bar{u};$
233	$u u \frac13,\ 0 \bar{u} 0,\ \bar{u} 0 \frac23;$
234	$u u \frac56,\ 0 \bar{u} \frac12,\ \bar{u} 0 \frac16;$
235	$u \bar{u} \frac13,\ 2 \bar{u} \bar{u} 0,\ u 2u \frac23;$
236	$u \bar{u} \frac56,\ 2 \bar{u} \bar{u} \frac12,\ u 2u \frac16;$
237	$u u \frac16,\ 0 \bar{u} \frac12,\ \bar{u} 0 \frac56;$

Nr.	Koordinaten
238	$u\,u\,\frac{2}{3},\ 0\,\bar{u}\,0,\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{3};$
239	$u\,\bar{u}\,\frac{1}{6},\ 2\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ u\,2u\,\frac{5}{6};$
240	$u\,\bar{u}\,\frac{2}{3},\ 2\bar{u}\,\bar{u}\,0,\ u\,2u\,\frac{1}{3};$
241	$u\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ 2\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ u\,2u\,\frac{1}{4};$
242	$0\,0\,u,\ 0\,0\,\bar{u},\ \frac{1}{2}\,0\,\bar{u},\ \frac{1}{2}\,0\,u;$
243	$0\,0\,u,\ 0\,0\,\bar{u},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\bar{u};$
244	$0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ 0,\frac{1}{2},u+\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u;$
245	$0\,0\,u;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u;\ 0,\frac{1}{2},u+\frac{1}{4};\ \frac{1}{2},0,u+\frac{1}{4};$
246	$0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2},0,u+\frac{1}{2};$
247	$0\,0\,u,\ 0\,0\,\bar{u},\ 0\,\frac{1}{2}\,u,\ 0\,\frac{1}{2}\,\bar{u};$
248	$0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{4}-u;\ \frac{1}{2},0,u+\frac{1}{4};$
249	$0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ 0,\frac{1}{2},u+\frac{1}{4};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}-u;$
250	$0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},u+\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}-u;$
251	$0\,u\,0,\ 0\,u\,\frac{1}{2},\ 0\,\bar{u}\,0,\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
252	$0\,u\,0,\ 0\,\bar{u}\,0,\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,0,\ \frac{1}{2}\,u\,0;$
253	$0\,u\,0;\ 0\,\bar{u}\,0;\ 0,u+\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2}-u,\frac{1}{2};$
254	$0\,u\,0;\ 0\,\bar{u}\,0;\ \frac{1}{4},u+\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4};$
255	$0\,u\,0,\ u\,0\,\frac{3}{4},\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{4};$
256	$0\,u\,0,\ u\,0\,\frac{1}{4},\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{3}{4};$
257	$u\,0\,0,\ \bar{u}\,0\,0,\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{2},\ u\,0\,\frac{1}{2};$
258	$u\,0\,0,\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,0;$
259	$u\,0\,0,\ \bar{u}\,0\,0,\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,0,\ u\,\frac{1}{2}\,0;$
260	$u\,0\,0;\ \bar{u}\,0\,0;\ u+\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u,0,\frac{1}{2};$
261	$u\,0\,0;\ \bar{u}\,0\,0;\ u+\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}-u,\frac{1}{4},\frac{1}{4};$
262	$u\,0\,0,\ \bar{u}\,0\,0,\ 0\,u\,0,\ 0\,\bar{u}\,0;$
263	$u\,0\,0,\ \bar{u}\,0\,0,\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ 0\,u\,\frac{1}{2};$
264	$u\,0\,0,\ 0\,u\,0,\ u\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,u\,\frac{1}{2};$
265	$0\,0\,u;\ 0,0,u+\frac{1}{2};\ 0\,0\,\bar{u};\ 0,0,\frac{1}{2}-u;$
266	$0\,\frac{1}{2}\,u;\ 0,\frac{1}{2},u+\frac{1}{2};\ 0\,\frac{1}{2}\,\bar{u};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u;$
267	$0\,\frac{1}{2}\,u,\ 0\,\frac{1}{2}\,\bar{u},\ \frac{1}{2}\,0\,u,\ \frac{1}{2}\,0\,\bar{u};$
268	$0\,\frac{1}{2}\,u;\ 0\,\frac{1}{2}\,\bar{u};\ \frac{1}{2},0,u+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}-u;$
269	$0\,\frac{1}{2}\,u;\ \frac{1}{2}\,0\,\bar{u};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2}-u;\ 0,\frac{1}{2},u+\frac{1}{2};$
270	$0\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{1}{2}\,\frac{3}{4}\,u,\ 0\,\frac{3}{4}\,\bar{u},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\bar{u};$
271	$0\,\frac{1}{4}\,u;\ 0\,\frac{3}{4}\,\bar{u};\ \frac{1}{2},\frac{1}{4},u+\frac{3}{4};\ \frac{1}{2},\frac{3}{4},\frac{1}{4}-u;$
272	$u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{2},\ u\,0\,\frac{1}{2};$
273	$u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
274	$u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,0,\ \frac{1}{2}\,u\,0;$
275	$u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,u\,0;$
276	$u\,\frac{1}{2}\,0,\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,u\,0,\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,0;$
277	$u\,\frac{1}{2}\,0,\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{2};$
278	$u\,0\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,u\,\frac{1}{2},\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
279	$u\,0\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{2},\ 0\,\bar{u}\,0,\ 0\,u\,0;$
280	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\bar{u};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},u+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u;$
281	$\frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ 0\,u\,\frac{1}{2};$
282	$\frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,0,\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4};$
283	$\frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,0,\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$
284	$0\,u\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{2}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ 0\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}\,u\,\frac{1}{4};$
285	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,u;$
286	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u;\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},u+\frac{1}{2};$
287	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u;\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},u+\frac{1}{2};$
288	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,u,\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\bar{u};$
289	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,u,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u},\ \frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\bar{u};$
290	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\bar{u},\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,u,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u};$
291	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,u\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{4};$
292	$u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ u\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4};$
293	$u\,0\,\frac{1}{4},\ u\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,0\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$
294	$\frac{1}{4}\,u\,0,\ \frac{3}{4}\,u\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,0,\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
295	$u\,0\,\frac{1}{4},\ u\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4};$
296	$\frac{1}{4}\,u\,0,\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,u\,0,\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
297	$\frac{1}{4}\,u\,0,\ u\,\frac{3}{4}\,0,\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,0,\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,0;$
298	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{2},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{2};$
299	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{4},\ u\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};$
300	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{3}{4},\ u\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4};$
301	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{4},\ u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{3}{4};$
302	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ u\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4};$
303	$\frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{8},\ u\,\frac{3}{4}\,\frac{7}{8},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{8},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{7}{8};$
304	$u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8};\ \bar{u}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8};\ \frac{1}{4},\frac{1}{2}-u,\frac{3}{8};\ \frac{3}{4},u+\frac{1}{2},\frac{3}{8};$
305	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u;\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\bar{u};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}-u;\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},u+\frac{1}{2};$
306	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u;\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u};\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{3},\frac{2}{3},u+\frac{1}{2};$
307	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u,\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u},\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\bar{u},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u;$
308	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u,\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u};\ \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-u;\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},u+\frac{1}{2};$
309	$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u;\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u;\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},u+\frac{1}{2};\ \frac{1}{3},\frac{2}{3},u+\frac{1}{2};$
310	$u\,u\,0,\ \bar{u}\,u\,0,\ \bar{u}\,\bar{u}\,0,\ u\,\bar{u}\,0;$
311	$u\,u\,0;\ \bar{u}\,\bar{u}\,0;\ u+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u,0;\ \frac{1}{2}-u,u+\frac{1}{2},0;$
312	$u\,u\,0;\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u,\frac{3}{4};\ \frac{1}{2}-u,u+\frac{1}{2},\frac{1}{4};$
313	$u\,u\,0;\ \bar{u}\,\bar{u}\,0;\ u+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u,u+\frac{1}{2},\frac{1}{2};$
314	$u\,u\,0;\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u,\frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-u,u-\frac{1}{2},\frac{3}{4};$
315	$u\,u\,0;\ \bar{u}\,\bar{u}\,0;\ u,\frac{1}{2}-u,\frac{1}{4};\ \bar{u},u+\frac{1}{2},\frac{1}{4};$
316	$u\,u\,0,\ u\,\bar{u}\,0,\ u\,u\,\frac{1}{2},\ u\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
317	$u\,u\,0,\ \bar{u}\,\bar{u}\,0,\ u\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,u\,\frac{1}{2};$
318	$u\,\bar{u}\,0;\ \bar{u}\,u\,0;\ \bar{u},\frac{1}{2}-u,\frac{1}{4};\ u,u+\frac{1}{2},\frac{1}{4};$
319	$u\,u\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ u\,\bar{u}\,0,\ \bar{u}\,u\,0;$
320	$u\,u\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,u\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ u\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
321	$u\,u\,\frac{1}{2};\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u,u+\frac{1}{2},\frac{1}{2};$
322	$u\,u\,\frac{1}{2};\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-u,0;\ \frac{1}{2}-u,u+\frac{1}{2},0;$
323	$u\,u\,\frac{1}{4},\ u\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,u\,\frac{3}{4};$
324	$u\,u\,\frac{3}{4},\ u\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,u\,\frac{1}{4};$

325	$u\,u\,\frac{1}{8},\ u\,\bar{u}\,\frac{3}{8},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{5}{8},\ \bar{u}\,u\,\frac{7}{8};$
326	$u\,u\,\frac{3}{8},\ u\,\bar{u}\,\frac{1}{8},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{7}{8},\ \bar{u}\,u\,\frac{5}{8};$
327	$u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4};\ \bar{u}+\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{4};$
328	$u, u+\frac{1}{2}, 0;\ \frac{1}{2}-u, u, 0;\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, 0;\ \bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{2}-u, 0;$
329	$u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2};$
330	$u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4};\ u, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4};\ u+\frac{1}{2}, u, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{3}{4};$
331	$u, u+\frac{1}{2}, \frac{3}{4};\ u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, u, \frac{3}{4};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{4};$
332	$u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{3}{4};\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{3}{4};$
333	$u\,u\,u,\ u\,\bar{u}\,\bar{u},\ \bar{u}\,u\,\bar{u},\ \bar{u}\,\bar{u}\,u;$
334	$u\,u\,u;\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \bar{u};\ \bar{u}, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u, \bar{u}, u+\frac{1}{2};$
335	$u\,u\,u;\ \frac{1}{2}-u, u, \bar{u};\ u, \bar{u}, \frac{1}{2}-u;\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, u;$
336	$u, u, u;\ u, \bar{u}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u, u, \bar{u};\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, u;$
337	$u\,0\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\,u\,0,\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\bar{u};$
338	$u\,0\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,u\,0,\ 0\,u\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,u,\ \frac{1}{2}\,0\,u;$
339	$u\,0\,\frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,u\,0;\ \frac{1}{2}, u+\frac{1}{2}, 0;\ 0\,\frac{1}{2}\,u;\ 0, \frac{1}{2}, u+\frac{1}{2};$
340	$u\,\frac{1}{2}\,0;\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;\ 0\,u\,\frac{1}{2};\ 0, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\,0\,u;\ \frac{1}{2}, u, u+\frac{1}{2};$
341	$u\,\bar{u}\,0,\ u\,u\,0, 0\,u\,\bar{u},\ 0\,u\,u,\ \bar{u}\,0\,u,\ u\,0\,u;$
342	$u\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ u\,u\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,u\,\bar{u},\ \frac{1}{2}\,u\,u,\ \bar{u}\,\frac{1}{2}\,u,\ u\,\frac{1}{2}\,u;$
343	$u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ u, u+\frac{1}{2}, \frac{3}{4};\ \frac{1}{4}, u, \frac{1}{2}-u;\ \frac{3}{4}, u, u+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, u;\ u+\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, u;$
344	$u, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4};\ u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4};\ \frac{3}{4}, u, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{4}, u, u+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4}, u;\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, u;$
345	$\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,u,\ \frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\bar{u},\ u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4},\ \frac{1}{4}\,u\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{4};$
346	$u\,0\,\frac{1}{2},\ u\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,u\,0,\ 0\,u\,\frac{1}{2},\ 0\,\frac{1}{2}\,u,\ \frac{1}{2}\,0\,u;$
347	$u\,u\,u;\ \bar{u}\,u\,\bar{u};\ \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u;\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, u+\frac{1}{2};$
	$u\,\bar{u}\,\bar{u};\ \bar{u}\,\bar{u}\,u;\ \frac{1}{2}-u, u+\frac{1}{2}, u+\frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2}, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u;$
348	$u\,u\,u;\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \bar{u};\ \bar{u}, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u, \bar{u}, u+\frac{1}{2};$
	$\frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u;\ u+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-u, u+\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}-u, u+\frac{1}{4}, u+\frac{3}{4};\ u+\frac{1}{4}, u+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-u;$
349	$u\,u\,u;\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \bar{u};\ \bar{u}, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u, \bar{u}, u+\frac{1}{2};$
	$\frac{3}{4}-u, \frac{3}{4}-u, \frac{3}{4}-u;\ u+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-u, u+\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}-u, u+\frac{3}{4}, u+\frac{1}{4};\ u+\frac{3}{4}, u+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-u;$
350	$u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{1}{4};\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{4};$
	$\bar{u}, \frac{1}{2}-u, \frac{3}{4};\ u+\frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{3}{4};\ u, u+\frac{1}{2}, \frac{3}{4};\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{3}{4};$
351	$u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8},\ \bar{u}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8},\ u\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8},\ \frac{1}{4}\,u\,\frac{7}{8},\ \frac{3}{4}\,u\,\frac{7}{8},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{7}{8},\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{7}{8};$
352	$u\,u\,0;\ \bar{u}\,u\,0;\ u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ \bar{u}\,\bar{u}\,0;\ u\,\bar{u}\,0;\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{3}{4};\ u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{4};$
353	$0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u;\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\bar{u};\ 0, \frac{1}{2}, u+\frac{1}{4};\ 0, \frac{1}{2}, u+\frac{3}{4};\ 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}-u;\ 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}-u;$
354	$u\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{8},\ \bar{u}\,\frac{1}{4}\,\frac{5}{8},\ u\,\frac{3}{4}\,\frac{5}{8},\ \bar{u}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{8},\ \frac{1}{4}\,u\,\frac{7}{8},\ \frac{3}{4}\,u\,\frac{3}{8},\ \frac{3}{4}\,\bar{u}\,\frac{7}{8},\ \frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{3}{8};$
355	$u\,u\,0;\ u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, u, \frac{1}{4};\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, 0;$
	$\frac{1}{2}-u, u, \frac{1}{4};\ \bar{u}\,\bar{u}\,0;\ \frac{1}{2}-u, u, \frac{3}{4};\ \bar{u}\,u\,\frac{1}{2};$
356	$u\,u\,u;\ u, \bar{u}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u, u, \bar{u};\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, u;$
	$u+\frac{1}{4}, u+\frac{1}{4}, u+\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}-u, u+\frac{1}{4}, \frac{3}{4}-u;\ u+\frac{1}{4}, \frac{3}{4}-u, \frac{1}{4}-u;\ \frac{3}{4}-u, \frac{1}{4}-u, u+\frac{1}{4};$
357	$u\,u\,u;\ u, \bar{u}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}-u, u, \bar{u};\ \bar{u}, \frac{1}{2}-u, u;$
	$\frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u;\ u+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-u, u+\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}-u, u+\frac{3}{4}, u+\frac{1}{4};\ u+\frac{3}{4}, u+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-u;$
358	$u\,u\,u,\ u\,\bar{u}\,\bar{u},\ \bar{u}\,u\,\bar{u},\ \bar{u}\,\bar{u}\,u;$
	$\frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u;\ \frac{1}{4}-u, u+\frac{1}{4}, u+\frac{1}{4};\ u+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-u, u+\frac{1}{4};\ u+\frac{1}{4}, u+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-u;$
359	$u\,\bar{u}\,0,\ 2\,\bar{u}\,\bar{u}\,0,\ u\,2\,u\,0,\ \bar{u}\,u\,\frac{1}{2},\ 2\,u\,u\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,2\,\bar{u}\,\frac{1}{2};$
360	$u\,u\,0,\ 0\,\bar{u}\,0,\ \bar{u}\,0\,0,\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ 0\,u\,\frac{1}{2},\ u\,0\,\frac{1}{2};$
361	$u\,\bar{u}\,0;\ \bar{u}\,0\,u;\ 0\,u\,\bar{u};\ \frac{1}{2}-u, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2};\ u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, u+\frac{1}{2};$
362	$0\,u\,0,\ u\,0\,\frac{1}{3},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{2}{3},\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{5}{6},\ u\,u\,\frac{1}{6};$
363	$u\,\bar{u}\,\frac{5}{12},\ 2\,\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ u\,2\,u\,\frac{1}{12},\ \bar{u}\,u\,\frac{11}{12},\ 2\,u\,u\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,2\,\bar{u}\,\frac{7}{12};$
364	$0\,u\,0,\ u\,0\,\frac{2}{3},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{3},\ 0\,\bar{u}\,\frac{1}{2},\ \bar{u}\,0\,\frac{1}{6},\ u\,u\,\frac{5}{6};$
365	$u\,\bar{u}\,\frac{1}{12},\ 2\,\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{3}{4},\ u\,2\,u\,\frac{5}{12},\ \bar{u}\,\bar{u}\,\frac{7}{12}, 2\,u\,u\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,2\,\bar{u}\,\frac{11}{12};$
366	$0\,0\,u;\ 0, 0, u+\frac{2}{3};\ 0, 0, u+\frac{1}{3};\ 0\,0\,\bar{u};\ 0, 0, \frac{1}{3}-u;\ 0, 0, \frac{2}{3}-u;$
367	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u;\ 0, \frac{1}{2}, u+\frac{2}{3};\ \frac{1}{2}, 0, u+\frac{1}{3};\ \frac{1}{2}\,0\,\bar{u};\ 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}-u;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}-u;$
368	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,u;\ 0, \frac{1}{2}, u+\frac{1}{3};\ \frac{1}{2}, 0, u+\frac{2}{3};\ \frac{1}{2}\,0\,\bar{u};\ 0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}-u;\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}-u;$
369	$u\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ 2\,\bar{u}\,\bar{u}\,\frac{1}{4},\ u\,2\,u\,\frac{1}{4},\ \bar{u}\,u\,\frac{3}{4},\ 2\,u\,u\,\frac{3}{4},\ \bar{u}\,2\,\bar{u}\,\frac{3}{4};$

370	$\frac14-u, u, \frac18;\ \frac34-u, \frac12-u, \frac78;\ u+\frac34, u+\frac12, \frac38;\ u+\frac14, \bar{u}, \frac58;\ \frac18, \frac14-u, u;\ \frac78, \frac34-u, \frac12-u;$ $\frac38, u+\frac34, u+\frac12;\ \frac58, u+\frac14, \bar{u};\ u, \frac18, \frac14-u;\ \frac12-u, \frac78, \frac34-u;\ u+\frac12, \frac38, u+\frac34;\ \bar{u}, \frac58, u+\frac14;$
371	$\frac34-u, u, \frac38;\ \frac14-u, \frac12-u, \frac58;\ u+\frac14, u+\frac12, \frac18;\ u+\frac34, \bar{u}, \frac78;\ \frac38, \frac34-u, u;\ \frac58, \frac14-u, \frac12-u;$ $\frac18, u+\frac14, u+\frac12;\ \frac78, u+\frac34, \bar{u};\ u, \frac38, \frac34-u;\ \frac12-u, \frac58, \frac14-u;\ u+\frac12, \frac18, u+\frac14;\ \bar{u}, \frac78, u+\frac34;$
372	$u\,0\,\frac14,\ \frac14\,u\,0,\ 0\,\frac14\,u,\ \bar{u}\,0\,\frac34,\ \frac34\,\bar{u}\,0,\ 0\,\frac34\,\bar{u},\ \bar{u}\,\frac12\,\frac14,\ \frac14\,\bar{u}\,\frac12,\ \frac12\,\frac14\,\bar{u},\ u\,\frac12\,\frac34,\ \frac34\,u\,\frac12,\ \frac12\,\frac34\,u;$
373	$u\,0\,\frac14;\ \frac14\,u\,0;\ 0\,\frac14\,u;\ \bar{u}\,\frac12\,\frac14;\ \frac14\,\bar{u}\,\frac12;\ \frac12\,\frac14\,\bar{u};\ \frac14, u+\frac14, \frac12;\ u+\frac14, \frac12, \frac14;\ \frac12, \frac14, u+\frac14;$ $\frac14, \frac34-u, 0;\ \frac34-u, 0, \frac14;\ 0, \frac14, \frac34-u;$
374	$u, \frac12-u, \frac14;\ u, u+\frac12, \frac34;\ \bar{u}, \frac12-u, \frac34;\ \bar{u}, u+\frac12, \frac14;\ \frac14, u, \frac12-u;\ \frac34, u, u+\frac12;$ $\frac34, \bar{u}, \frac12-u;\ \frac14, \bar{u}, u+\frac12;\ \frac12-u, \frac14, u;\ u+\frac12, \frac34, u;\ \frac12-u, \frac34, \bar{u};\ u+\frac12, \frac14, \bar{u};$
375	$u\,0\,\frac14;\ \frac14\,u\,0;\ 0\,\frac14\,u;\ \frac14, \frac14-u, 0;\ \frac14-u, 0, \frac14;\ 0, \frac14, \frac14-u;$ $\bar{u}\,\frac12\,\frac14;\ \frac14\,\bar{u}\,\frac12;\ \frac12\,\frac14\,\bar{u};\ \frac14, u+\frac34, \frac12;\ u+\frac34, \frac12, \frac14;\ \frac12, \frac14, u+\frac34;$
376	$u, u+\frac14, \frac18;\ \bar{u}, \frac14-u, \frac18;\ u, \frac34-u, \frac38;\ \bar{u}, u+\frac34, \frac38;\ \frac18, u, u+\frac14;\ \frac18, \bar{u}, \frac14-u;$ $\frac38, u, \frac34-u;\ \frac38, \bar{u}, u+\frac34;\ u+\frac14, \frac18, u;\ \frac14-u, \frac18, \bar{u};\ \frac34-u, \frac38, u;\ u+\frac34, \frac38, \bar{u};$
377	$u, \frac14-u, \frac18;\ \bar{u}, u+\frac14, \frac18;\ u, u+\frac34, \frac38;\ \bar{u}, \frac34-u, \frac38;\ \frac18, u, \frac14-u;\ \frac18, \bar{u}, u+\frac14;$ $\frac38, u, u+\frac34;\ \frac38, \bar{u}, \frac34-u;\ \frac14-u, \frac18, u;\ u+\frac14, \frac18, \bar{u};\ u+\frac34, \frac38, u;\ \frac34-u, \frac38, \bar{u};$
378	$u, \frac12-u, \frac14;\ \frac14, u, \frac12-u;\ \frac12-u, \frac14, u;\ \bar{u}, u+\frac12, \frac14;\ \frac14, \bar{u}, u+\frac12;\ u+\frac12, \frac14, \bar{u};$ $u, u+\frac12, \frac34;\ \frac34, u, u+\frac12;\ u+\frac12, \frac34, u;\ \bar{u}, \frac12-u, \frac34;\ \frac34, \bar{u}, \frac12-u;\ \frac12-u, \frac34, \bar{u};$
379	$u, \frac12-u, \frac14;\ \frac14, u, \frac12-u;\ \frac12-u, \frac14, u;\ \frac12-u, u, \frac14;\ u, \frac14, \frac12-u;\ \frac14, \frac12-u, u;$ $u, u+\frac12, \frac34;\ \frac34, u, u+\frac12;\ u+\frac12, \frac34, u;\ u+\frac12, u, \frac34;\ u, \frac34, u+\frac12;\ \frac34, u+\frac12, u;$
380	$\frac14\,\frac14\,u,\ \frac14\,\frac34\,\bar{u},\ \frac34\,\frac34\,\bar{u},\ \frac34\,\frac14\,u,\ u\,\frac14\,\frac14,\ \bar{u}\,\frac14\,\frac34,\ \bar{u}\,\frac34\,\frac34,\ u\,\frac34\,\frac14;,\ \frac14\,u\,\frac14,\ \frac34\,\bar{u}\,\frac14,\ \frac34\,\bar{u}\,\frac34,\ \frac14\,u\,\frac34;$
381	$u\,0\,0;\ \bar{u}\,0\,0;\ 0\,u\,0;\ 0\,\bar{u}\,0;\ 0\,0\,u;\ 0\,0\,\bar{u};\ \frac14-u, \frac14, \frac14;\ u+\frac14, \frac14, \frac14;$ $\frac14, \frac14-u, \frac14;\ \frac14, u+\frac14, \frac14;\ \frac14, \frac14, \frac14-u;\ \frac14, \frac14, u+\frac14;$
382	$u, \frac14-u, \frac18;\ \frac18, u, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac18, u;\ u, u+\frac34, \frac78;\ \frac78, u, u+\frac34;\ u+\frac34, \frac78, u;$ $\bar{u}, \frac14-u, \frac78;\ \frac78, \bar{u}, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac78, \bar{u};\ \bar{u}, u+\frac34, \frac18;\ \frac18, \bar{u}, u+\frac34;\ u+\frac34, \frac18, \bar{u};$
383	$u, u+\frac12, \frac14;\ \frac14, u, u+\frac12;\ u+\frac12, \frac14, u;\ u+\frac12, u, \frac14;\ u, \frac14, u+\frac12;\ \frac14, u+\frac12, u;$ $u, \frac12-u, \frac34;\ \frac34, u, \frac12-u;\ \frac12-u, \frac34, u;\ \frac12-u, u, \frac34;\ u, \frac34, \frac12-u;\ \frac34, \frac12-u, u;$
384	$u, u+\frac14, \frac18;\ \frac18, u, u+\frac14;\ u+\frac14, \frac18, u;\ u+\frac12, \frac14-u, \frac78;\ \frac78, u+\frac12, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac78, u+\frac12;$ $\bar{u}, \frac14-u, \frac18;\ \frac18, \bar{u}, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac18, \bar{u};\ \frac12-u, u+\frac14, \frac78;\ \frac78, \frac12-u, u+\frac14;\ u+\frac14, \frac78, \frac12-u;$
385	$u\,u\,0;\ 0\,u\,u;\ u\,0\,u;\ u\,\bar{u}\,0;\ 0\,u\,\bar{u};\ \bar{u}\,0\,u;\ u\,u\,\frac12;\ u, 0, u+\frac12;\ 0, u, u+\frac12;$ $u\,\bar{u}\,\frac12;\ 0, u, \frac12-u;\ \bar{u}, 0, u+\frac12;$
386	$u\,0\,0;\ 0\,u\,0;\ 0\,0\,u;\ \frac14, \frac14-u, \frac14;\ \frac14-u, \frac14, \frac14;\ \frac14, \frac14, \frac14-u;\ \frac14, u+\frac14, \frac14;\ u+\frac14, \frac14, \frac14;$ $\frac14, \frac14, u+\frac14;\ \frac12, u+\frac12, \frac12;\ u+\frac12, \frac12, \frac12;\ \frac12, \frac12, u+\frac12;$
387	$u\,0\,\frac14;\ \frac14\,u\,0;\ 0\,\frac14\,u;\ \frac14, \frac14-u, 0;\ \frac14-u, 0, \frac14;\ 0, \frac14, \frac14-u;$ $\bar{u}\,0\,\frac34;\ \frac34\,\bar{u}\,0;\ 0\,\frac34\,\bar{u};\ \frac14, u+\frac14, \frac12;\ u+\frac14, \frac12, \frac14;\ \frac12, \frac14, u+\frac14;$ $u\,\frac12\,\frac34;\ \frac34\,u\,\frac12;\ \frac12\,\frac34\,u;\ \frac14, \frac34-u, 0;\ \frac34-u, 0, \frac14;\ 0, \frac14, \frac34-u;$ $\bar{u}\,\frac12\,\frac14;\ \frac14\,\bar{u}\,\frac12;\ \frac12\,\frac14\,\bar{u};\ \frac34, u+\frac14, 0;\ u+\frac14, 0, \frac34;\ 0, \frac34, u+\frac14;$
388	$u, \frac14-u, \frac18;\ \frac18, u, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac18, u;\ u, u+\frac34, \frac78;\ \frac78, u, u+\frac34;\ u+\frac34, \frac78, u;$ $\bar{u}, \frac14-u, \frac78;\ \frac78, \bar{u}, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac78, \bar{u};\ \bar{u}, u+\frac34, \frac18;\ \frac18, \bar{u}, u+\frac34;\ u+\frac34, \frac18, \bar{u};$ $\frac14-u, u, \frac18;\ u, \frac18, \frac14-u;\ \frac18, \frac14-u, u;\ u+\frac34, u, \frac78;\ u, \frac78, u+\frac34;\ \frac78, u+\frac34, u;$ $\frac14-u, \bar{u}, \frac78;\ \bar{u}, \frac78, \frac14-u;\ \frac78, \frac14-u, \bar{u};\ u+\frac34, \bar{u}, \frac18;\ \bar{u}, \frac18, u+\frac34;\ \frac18, u+\frac34, \bar{u};$
389	$u, \frac14-u, \frac18;\ \frac18, u, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac18, u;\ u, u+\frac34, \frac78;\ \frac78, u, u+\frac34;\ u+\frac34, \frac78, u;$ $\bar{u}, \frac14-u, \frac78;\ \frac78, \bar{u}, \frac14-u;\ \frac14-u, \frac78, \bar{u};\ \bar{u}, u+\frac34, \frac18;\ \frac18, \bar{u}, u+\frac34;\ u+\frac34, \frac18, \bar{u};$ $\frac34-u, u+\frac12, \frac58;\ u+\frac12, \frac58, \frac34-u;\ \frac58, \frac34-u, u+\frac12;\ u+\frac14, u+\frac12, \frac38;\ u+\frac12, \frac38, u+\frac14;$ $\frac38, u+\frac14, u+\frac12;$ $\frac34-u, \frac12-u, \frac38;\ \frac12-u, \frac38, \frac34-u;\ \frac38, \frac34-u, \frac12-u;\ u+\frac14, \frac12-u, \frac58;\ \frac12-u, \frac58, u+\frac14;$ $\frac58, u+\frac14, \frac12-u;$

390	$u\,v\,0;$	396	$u\,0\,v;\ \bar{u}, 0, v+\frac12;$
391	$u\,v\,\frac12;$	397	$u\,\frac12\,v;\ \bar{u}, \frac12, v+\frac12;$
392	$u\,0\,v,\ \bar{u}\,0\,v;$	398	$\frac14\,u\,v,\ \frac34\,\bar{u}\,v;$
393	$u\,\frac12\,v,\ \bar{u}\,\frac12\,v;$	399	$\frac14\,u\,v;\ \frac34, \bar{u}, v+\frac12;$
394	$0\,u\,v,\ 0\,\bar{u}\,v;$	400	$u\,\frac14\,v,\ \bar{u}\,\frac34\,v;$
395	$\frac12\,u\,v,\ \frac12\,\bar{u}\,v;$	401	$u\,v\,0;\ u, v+\frac12, \frac12;$

402	$u\,v\,0,\ \bar u\,\bar v\,0;$
403	$u\,v\,\frac12,\ \bar u\,\bar v\,\frac12;$
404	$u\,v\,0,\ \bar u\,\bar v\,\frac12;$
405	$u\,v\,\frac14,\ \bar u\,\bar v\,\frac34;$
406	$u\,\bar u\,v,\ 2\bar u\,\bar u\,v,\ u\,2\,u\,v;$
407	$u\,u\,v,\ 0\,\bar u\,v,\ \bar u\,0\,v;$
408	$u\,u\,v,\ v\,u\,u,\ u\,v\,u;$
409	$u\,v\,0;\ v-u,\bar u,0;\ \bar v,u-v,0;$
410	$u\,v\,\frac12;\ v-u,\bar u\,\frac12;\ \bar v,u-v,\frac12;$
411	$0\,u\,v,\ 0\,\bar u\,\bar v,\ 0\,u\,\bar v,\ 0\,\bar u\,v;$
412	$u\,v\,0,\ u\,\bar v\,0,\ \bar u\,v\,0,\ \bar u\,\bar v\,0;$
413	$u\,0\,v,\ u\,0\,\bar v,\ \bar u\,0\,\bar v,\ \bar u\,0\,v;$
414	$u\,\frac12\,v,\ u\,\frac12\,\bar v,\ \bar u\,\frac12\,\bar v,\ \bar u\,\frac12\,v;$
415	$u\,v\,0;\ \bar u\,\bar v\,0;\ \frac12-u,v+\frac12,0;\ u+\frac12,\frac12-v,0;\ v\,\bar u\,\frac12;\ \bar u\,u\,\frac12;\ \frac12-v,\frac12-u,\frac12;\ v+\frac12,u+\frac12,\frac12;$
416	$u\,v\,\frac12,\ \bar u\,\bar v\,\frac12,\ \bar u\,v\,\frac12,\ u\,\bar v\,\frac12;$
417	$u\,v\,\frac14,\ u\,\bar v\,\frac34,\ \bar u\,v\,\frac34,\ \bar u\,\bar v\,\frac14;$
418	$0\,u\,v,\ 0\,\bar u\,\bar v,\ 0,u,\frac12-v;\ 0,\bar u,v+\frac12;$
419	$\frac12\,u\,v;\ \frac12\,\bar u\,\bar v;\ \frac12,u,\frac12-v;\ \frac12,\bar u,v+\frac12;$
420	$u\,v\,\frac14,\ u\,\bar v\,\frac34,\ \bar u\,v\,\frac14,\ \bar u\,\bar v\,\frac34;$
421	$\frac14\,u\,v;\ \frac14\,\bar u\,\bar v;\ \frac34,u,\frac12-v;\ \frac34,\bar u,v+\frac12;$
422	$u\,v\,0,\ \bar u\,\bar v\,0;\ u+\frac12,\frac12-v,0;\ \frac12-u,v+\frac12,0;$
423	$u\,v\,\frac12;\ \bar u\,\bar v\,\frac12;\ u+\frac12,\frac12-v,\frac12;\ \frac12-u,v+\frac12,\frac12;$
424	$\frac14\,u\,v;\ \frac34\,\bar u\,v;\ \frac34,\frac12-u,\bar v;\ \frac14,u+\frac12,\bar v;$
425	$u\,v\,\frac14;\ \bar u\,\bar v\,\frac14;\ u+\frac12,\frac12-v,\frac34;\ \frac12-u,v+\frac12,\frac34;$
426	$0\,u\,v;\ 0\,\bar u\,v;\ \frac12,\frac12-u,\bar v;\ \frac12,u+\frac12,\bar v;$
427	$u\,0\,v;\ \bar u\,0\,v;\ \frac12-u,\frac12,\bar v;\ u+\frac12,\frac12,\bar v;$
428	$0\,u\,v;\ \frac12,\frac12-u,\bar v,0,u+\frac12,\frac12-v;\ \frac12,\bar u,v+\frac12;$
429	$\frac14\,u\,v,\ \frac34\,u\,\bar v,\ \frac14\,\bar u\,\bar v,\ \frac34\,\bar u\,v;$
430	$u\,\frac14\,v,\ u\,\frac34\,\bar v,\ \bar u\,\frac14\,\bar v,\ \bar u\,\frac34\,v;$
431	$0\,u\,v;\ 0,\bar u,\frac12-v;\ \frac12\,u\,\bar v;\ 0,\frac12-u,v;$
432	$u\,\frac14\,v;\ u,\frac34,\frac12-v;\ \bar u,\frac14,v;\ \bar u,\frac34,\frac12-v;$
433	$u\,u\,v,\ \bar u\,u\,v,\ \bar u\,\bar u\,v,\ u\,\bar u\,v;$
434	$u\,0\,v,\ 0\,u\,v,\ \bar u\,0\,v,\ 0\,\bar u\,v;$
435	$u\,\frac12\,v,\ \frac12\,u\,v,\ \bar u\,\frac12\,v,\ \frac12\,\bar u\,v;$
436	$u,\frac12-u,v;\ u+\frac12,u,v;\ \bar u,u+\frac12,v;\ \frac12-u,\bar u,v;$
437	$u\,u\,v,\ \bar u\,\bar u\,v,\ \bar u,u,v+\frac12;\ u,\bar u,v+\frac12;$
438	$u\,u\,v;\ u+\frac12,\frac12-u,v+\frac12;\ \bar u\,\bar u\,v;\ \frac12-u,u+\frac12,v+\frac12;$
439	$\bar u\,0\,v;\ \bar u\,0\,v;\ 0,\bar u,v+\frac12;\ 0,u,v+\frac12;$
440	$u\,\frac12\,v,\ \bar u\,\frac12\,v;\ \frac12,\bar u,v+\frac12;\ \frac12,u,v+\frac12;$
441	$u,u+\frac12,v;\ \frac12-u,u,v;\ \bar u,\frac12-u,v;\ u+\frac12,\bar u,v;$
442	$0\,u\,v;\ 0\,\bar u\,v;\ u,\frac12,v+\frac14;\ \bar u,\frac12,v+\frac14;$
443	$u\,v\,0,\ \bar v\,u\,0,\ \bar u\,\bar v\,0,\ v\,\bar u\,0;$
444	$u\,v\,\frac12,\ \bar v\,u\,\frac12,\ \bar u\,\bar v\,\frac12,\ v\,\bar u\,\frac12;$
445	$u\,v\,0,\ \bar u\,\bar v\,0,\ \bar v\,u\,\frac12,\ v\,\bar u\,\frac12;$
446	$u\,u\,v,\ u\,\bar u\,\bar v,\ \bar u\,u\,\bar v,\ \bar u\,\bar u\,v;$
447	$u,\frac12-u,v;\ \frac12-u,\bar u,\bar v;\ \bar u,u+\frac12,v;\ u+\frac12,v,\bar u;$
448	$u,u+\frac12,v;\ \bar u,u+\frac12,\bar v;\ u,\frac12-u,\bar v;\ \bar u,\frac12-u,v;$
449	$u\,v\,0,\ \bar v\,u\,0,\ v\,u\,0,\ u\,\bar v\,0;$
450	$u\,v\,\frac12,\ \bar v\,u\,\frac12,\ v\,u\,\frac12,\ u\,\bar v\,\frac12;$
451	$\frac12\,u\,v,\ \bar u\,\frac12\,v,\ u\,\frac12\,v,\ \frac12\,\bar u\,v;$
452	$u\,v\,\frac14,\ v\,\bar u\,\frac14,\ v\,u\,\frac34,\ u\,\bar v\,\frac34;$
453	$u\,v\,0;\ v\,\bar u\,0;\ v+\frac12,u+\frac12,0;\ u+\frac12,\frac12-v\,0;$
454	$u\,v\,\frac12;\ v\,\bar u\,\frac12;\ v+\frac12,u+\frac12,\frac12;\ u+\frac12,\frac12-v,\frac12;$
455	$u,\frac12-u,v;\ u+\frac12,u,v;\ \frac12-u,\bar u,v;\ \bar u,u+\frac12,v;$
456	$u\,v\,0;\ v\,\bar u\,0;\ v+\frac12,u+\frac12,\frac12;\ u+\frac12,\frac12-v,\frac12;$
457	$u\,v\,\frac14,\ v\,\bar u\,\frac34,\ \bar u\,v\,\frac34,\ \bar v\,\bar u\,\frac14;$
458	$u\,v\,0;\ v\,u\,0;\ v+\frac12,\frac12-u,\frac12;\ u+\frac12,\frac12-v,\frac12;$
459	$u\,u\,v;\ u\,u\,\bar v;\ u+\frac12,\frac12-u,\frac12-v;\ u+\frac12,\frac12-u,v+\frac12;$
460	$u\,u\,v;\ u+\frac12,\frac12-u,v+\frac12;\ \bar u,\bar u,v;\ \frac12-u,u+\frac12,v+\frac12;\ u\,\bar u\,\bar v;\ u+\frac12,u+\frac12,\frac12-v;\ \bar u\,u\,\bar v;\ \frac12-u,\frac12-u,\frac12-v;$
461	$u\,v\,0;\ v-u,\bar u,0;\ \bar v,u-v,0;\ u,u-v,0;\ \bar v\,\bar u\,0;\ v-u,v,0;$
462	$u\,v\,\frac12;\ v-u,\bar u,\frac12;\ \bar v,u-v,\frac12;\ u,u-v,\frac12;\ \bar v\,\bar u\,\frac12;\ v-u,v,\frac12;$
463	$u\,\bar u\,v;\ 2\bar u\,\bar u\,v;\ u\,2\,u\,v;\ u\,\bar u\,\bar v,\ 2\,\bar u\,\bar u\,\bar v,\ u\,2\,u\,\bar v;$
464	$u\,v\,\frac14;\ v-u,\bar u,\frac14;\ \bar v,u-v,\frac14;\ u,u-v,\frac34;\ \bar v\,\bar u\,\frac34;\ v-u,v,\frac34;$
465	$u\,u\,v,\ 0\,\bar u\,v,\ \bar u\,0\,v,\ \bar u\,0\,\bar v,\ u\,u\,\bar v,\ 0\,\bar u\,\bar v;$
466	$u\,v\,0;\ v-u,\bar u,0;\ \bar v,u-v,0;\ v\,u\,0;\ \bar u,v-u,0;\ u-v,\bar v,0;$
467	$u\,v\,\frac12;\ v-u,\bar u,\frac12;\ \bar v,u-v,\frac12;\ v\,u\,\frac12;\ \bar u,v-u,\frac12;\ u-v,\bar v,\frac12;$
468	$u\,v\,\frac14;\ v-u,\bar u,\frac14;\ \bar v,u-v,\frac14;\ v\,u\,\frac34;\ \bar u,v-u,\frac34;\ u-v,\bar v,\frac34;$

469	$u\,u\,v,\ 0\,\bar u\,v,\ \bar u\,0\,v,\ \bar u\,\bar u\,v,\ 0\,u\,v,\ u\,0\,v;$
470	$u\,\bar u\,v,\ 2\,\bar u\,\bar u\,v,\ u\,2\,u\,v,\ \bar u\,u\,v,\ 2\,u\,u\,v,\ \bar u\,2\bar u\,v;$
471	$u\,u\,v;\ 0\,\bar u\,v;\ \bar u\,0\,v;\ \bar u,\bar u,v+\frac12;\ 0,\bar u,v+\frac12;\ u,0,v+\frac12;$
472	$u\,\bar u\,v;\ 2\,\bar u\,\bar u\,v;\ u\,2\,u\,v;\ \bar u,u,v+\frac12;\ 2\,u,u,v+\frac12;\ \bar u,2\,\bar u,\bar v+\frac12;$
473	$u\,v\,0;\ v-u,\bar u,0;\ \bar v,u-v,0;\ \bar u,\bar v\,\frac12;\ u-v,u,\frac12;\ v,v-u,\frac12;$

474 $u\,\bar{u}\,v;\ 2\bar{u}\,\bar{u}\,v;\ u\,2u\,v;\ u,\bar{u},\tfrac{1}{2}-v;\ 2\bar{u},\bar{u},\tfrac{1}{2}-v;\ u,2u,\tfrac{1}{2}-v;$

475 $0\,u\,v,\ v\,0\,u,\ u\,v\,0,\ 0\,u\,\bar{v},\ \bar{v}\,0\,u,\ u\,\bar{v}\,0;$

476 $\tfrac{1}{2}\,u\,v,\ v\,\tfrac{1}{2}\,u,\ u\,v\,\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}\,u\,\bar{v},\ \bar{v}\,\tfrac{1}{2}\,u,\ u\,\bar{v}\,\tfrac{1}{2};$

477 $u,\tfrac{1}{2}-u,v;\ u+\tfrac{1}{2},u,v;\ \tfrac{1}{2}-u,\bar{u},v;\ \bar{u},u+\tfrac{1}{2},v;\ \tfrac{1}{2}-u,u,\bar{v};\ \bar{u},\tfrac{1}{2}-u,\bar{v};\ u,u+\tfrac{1}{2},\bar{v};$
$u+\tfrac{1}{2},\bar{u},\bar{v};$

478 $u\,0\,v;\ 0\,u\,\bar{v};\ u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\bar{v};\ \tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2},v;\ \bar{u}\,0\,v;\ 0\,\bar{u}\,\bar{v};\ \tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2},\bar{v};\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,v;$

479 $u,u+\tfrac{1}{2},v;\ u,\tfrac{1}{2}-u,v;\ \bar{u},\tfrac{1}{2}-u,v;\ \bar{u},u+\tfrac{1}{2},v;\ u+\tfrac{1}{2},u,\bar{v};\ u+\tfrac{1}{2},\bar{u},\bar{v};$
$\tfrac{1}{2}-u,\bar{u},\bar{v};\ \tfrac{1}{2}-u,u,\bar{v};$

480 $0\,u\,v;\ u,0,v+\tfrac{1}{2};\ 0\,\bar{u}\,v;\ \bar{u},0,v+\tfrac{1}{2};\ 0\,u\,\bar{v};\ u,0,\tfrac{1}{2}-v;\ 0\,\bar{u}\,\bar{v};\ \bar{u},0,\tfrac{1}{2}-v;$

481 $\tfrac{1}{2}\,u\,v;\ u,\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,\bar{u}\,v;\ \bar{u},\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\,u\,\bar{v};\ u,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;\ \tfrac{1}{2}\,\bar{u}\,\bar{v};\ \bar{u},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;$

482 $u\,v\,0,\ v\,\bar{u}\,\tfrac{1}{2},\ \bar{u}\,\bar{v}\,0,\ \bar{v}\,u\,\tfrac{1}{2},\ \bar{u}\,v\,0,\ \bar{v}\,\bar{u}\,\tfrac{1}{2},\ u\,\bar{v}\,0,\ v\,u\,\tfrac{1}{2};$

483 $u\,u\,v;\ \bar{u}\,\bar{u}\,v;\ u,\bar{u},v+\tfrac{1}{2};\ \bar{u},u,v+\tfrac{1}{2};\ \bar{u}\,u\,\bar{v};\ u\,\bar{u}\,\bar{v};\ \bar{u},\bar{u},\tfrac{1}{2}-v;\ u,u,\tfrac{1}{2}-v;$

484 $0\,u\,v;\ 0\,\bar{u}\,v;\ u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ u\,0\,\bar{v};\ \bar{u}\,0\,\bar{v};\ \tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;$
$\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2}-v;$

485 $u,u+\tfrac{1}{2},v;\ u,\tfrac{1}{2}-u,v+\tfrac{1}{2};\ \bar{u},\tfrac{1}{2}-u,v;\ \bar{u},u+\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ u+\tfrac{1}{2},u,\bar{v};\ u+\tfrac{1}{2},\bar{u},\tfrac{1}{2}-v;$
$\tfrac{1}{2}-u,\bar{u},\bar{v};\ \tfrac{1}{2}-u,u,\tfrac{1}{2}-v;$

486 $u,u+\tfrac{1}{2},v;\ \tfrac{1}{2}-u,u,v;\ \bar{u},\tfrac{1}{2}-u,v;\ u+\tfrac{1}{2},\bar{u},v;\ u+\tfrac{1}{2},u,\bar{v};\ u,\tfrac{1}{2}-u,\bar{v};\ \tfrac{1}{2}-u,\bar{u},\bar{v};$
$\bar{u},u+\tfrac{1}{2},\bar{v};$

487 $0\,u\,v;\ u,\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{4};\ 0\,\bar{u}\,v;\ \tfrac{1}{2}-u,0,v+\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{2},u,\tfrac{3}{4}-v;\ u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;\ \tfrac{1}{2},\bar{u},\tfrac{3}{4}-v;$
$\bar{u}\,0\,\bar{v};$

488 $u\,v\,0;\ v-u,\bar{u},0;\ \bar{v},u-v,0;\ \bar{u}\,\bar{v}\,\tfrac{1}{2};\ u-v,u,\tfrac{1}{2};\ v,v-u,\tfrac{1}{2};$
$v\,u\,0;\ \bar{u},v-u,0;\ u-v,\bar{v},0;\ \bar{v}\,\bar{u}\,\tfrac{1}{2};\ u,u-v,\tfrac{1}{2};\ v-u,v,\tfrac{1}{2};$

489 $u\,u\,v;\ 0\,\bar{u}\,v;\ \bar{u}\,0\,v;\ \bar{u},\bar{u},v+\tfrac{1}{2};\ 0,u,v+\tfrac{1}{2};\ u,0,v+\tfrac{1}{2};$
$u\,u\,\bar{v};\ 0\,\bar{u}\,\bar{v};\ \bar{u}\,0\,\bar{v};\ \bar{u},\bar{u},\tfrac{1}{2}-v;\ 0,u,\tfrac{1}{2}-v;\ u,0,\tfrac{1}{2}-v;$

490 $u\,u\,v,\ u\,\bar{u}\,\bar{v},\ \bar{u}\,u\,\bar{v},\ \bar{u}\,\bar{u}\,v,\ v\,u\,u,\ \bar{v}\,u\,\bar{u},\ \bar{v}\,\bar{u}\,u,\ v\,\bar{u}\,\bar{u},\ u\,v\,u,\ \bar{u}\,\bar{v}\,u,\ u\,\bar{v}\,\bar{u},\ \bar{u}\,v\,\bar{u};$

491 $0\,u\,v,\ 0\,u\,\bar{v},\ v\,0\,u,\ \bar{v}\,0\,u,\ u\,v\,0,\ u\,\bar{v}\,0,\ u\,0\,v,\ u\,0\,\bar{v},\ 0\,v\,u,\ 0\,\bar{v}\,u,\ v\,u\,0,\ \bar{v}\,u\,0;$

492 $\tfrac{1}{2}\,u\,v,\ \tfrac{1}{2}\,u\,\bar{v},\ v\,\tfrac{1}{2}\,u,\ \bar{v}\,\tfrac{1}{2}\,u,\ u\,v\,\tfrac{1}{2},\ u\,\bar{v}\,\tfrac{1}{2},\ u\,\tfrac{1}{2}\,v,\ u\,\tfrac{1}{2}\,\bar{v},\ \tfrac{1}{2}\,v\,u,\ \tfrac{1}{2}\,\bar{v}\,u,\ v\,u\,\tfrac{1}{2},\ \bar{v}\,u\,\tfrac{1}{2};$

493 $0\,u\,v;\ 0\,u\,\bar{v};\ v\,0\,u;\ \bar{v}\,0\,u;\ u\,v\,0;\ u\,\bar{v}\,0;$
$\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;\ \tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v,\tfrac{1}{2}-u;\ \tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u;\ \tfrac{1}{2}-v,\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2};$
$v+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2};$

494 $u\,v\,\tfrac{1}{4},\ \tfrac{1}{4}\,u\,v,\ v\,\tfrac{1}{4}\,u,\ \bar{v}\,\bar{u}\,\tfrac{3}{4},\ \bar{u}\,\tfrac{3}{4}\,\bar{v},\ \tfrac{3}{4}\,\bar{v}\,\bar{u},\ u\,\bar{v}\,\tfrac{3}{4},\ \tfrac{3}{4}\,u\,\bar{v},\ \bar{v}\,\tfrac{3}{4}\,u,\ v\,\bar{u}\,\tfrac{1}{4},\ \bar{u}\,\tfrac{1}{4}\,v,\ \tfrac{1}{4}\,v\,\bar{u};$

495 $u\,u\,v;\ u\,\bar{u}\,\bar{v};\ \bar{u}\,u\,\bar{v};\ \bar{u}\,\bar{u}\,v;\ v\,u\,u;\ \bar{v}\,u\,\bar{u};\ \bar{v}\,\bar{u}\,u;\ v\,\bar{u}\,\bar{u};\ u\,v\,u;\ \bar{u}\,\bar{v}\,u;\ u\,\bar{v}\,\bar{u};$
$\bar{u}\,v\,\bar{u};\ \tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2}-v;\ \tfrac{1}{2}-u,u+\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};\ u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,v+\tfrac{1}{2};\ u+\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;$
$\tfrac{1}{2}-v,\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2}-u;\ v+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,u+\tfrac{1}{2};\ v+\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u;\ \tfrac{1}{2}-v,u+\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2};$
$\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2}-v,\tfrac{1}{2}-u;\ u+\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u;\ \tfrac{1}{2}-u,v+\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2};\ u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v,u+\tfrac{1}{2};$

496 $u\,u\,v;\ u\,\bar{u}\,\bar{v};\ \bar{u}\,u\,\bar{v};\ \bar{u}\,\bar{u}\,v;\ v\,u\,u;\ \bar{v}\,u\,\bar{u};\ \bar{v}\,\bar{u}\,u;\ v\,\bar{u}\,\bar{u};\ u\,v\,u;\ \bar{u}\,\bar{v}\,u;\ u\,\bar{v}\,\bar{u};\ \bar{u}\,v\,\bar{u};$
$\tfrac{1}{4}-u,\tfrac{1}{4}-u,\tfrac{1}{4}-v;\ u+\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}-u,v+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4}-u,u+\tfrac{1}{4},v+\tfrac{1}{4};\ u+\tfrac{1}{4},u+\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}-v;$
$\tfrac{1}{4}-u,\tfrac{1}{4}-v,\tfrac{1}{4}-u;\ \tfrac{1}{4}-u,v+\tfrac{1}{4},u+\tfrac{1}{4};\ u+\tfrac{1}{4},v+\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}-u;\ u+\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}-v,u+\tfrac{1}{4};$
$\tfrac{1}{4}-v,\tfrac{1}{4}-u,\tfrac{1}{4}-u;\ v+\tfrac{1}{4},u+\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}-u;\ v+\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}-u,u+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4}-v,u+\tfrac{1}{4},u+\tfrac{1}{4};$

---

497 $x\,y\,z;$

498 $x\,y\,z,\ x\,y\,\bar{z};$

499 $x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2},y,\bar{z};$

500 $x\,y\,z,\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;$

501 $x\,y\,z;\ \bar{x},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};$

502 $x\,y\,z;\ y-x,\bar{x},z;\ \bar{y},x-y,z;$

503 $x\,y\,z;\ y-x,\bar{x},z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y},x-y,z+\tfrac{2}{3};$

504 $x\,y\,z;\ y-x,\bar{x},z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y},x-y,z+\tfrac{1}{3};$

505 $x\,y\,z,\ z\,x\,y,\ y\,z\,x;$

506 $x\,y\,z,\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ x\,\bar{y}\,z,\ \bar{x}\,y\,z;$

507 $x\,y\,z;\ \bar{x},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};\ x,\bar{y},z;$
$\bar{x},y,z+\tfrac{1}{2};$

508 $x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x,\bar{y},z+\tfrac{1}{2};\ \bar{x},y,z+\tfrac{1}{2};$

509 $x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x+\tfrac{1}{2},\bar{y},z;\ \tfrac{1}{2}-x,y,z;$

510 $x\,y\,z;\ \bar{x},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2},\bar{y},z;$
$\tfrac{1}{2}-x,y,z+\tfrac{1}{2};$

511 $x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x+\tfrac{1}{2},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};$
$\tfrac{1}{2}-x,y,z+\tfrac{1}{2};$

512 $x\,y\,z;\ \bar{x},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2},\bar{y},z+\tfrac{1}{2};$
$\tfrac{1}{2}-x,y,z;$

513	$x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z;\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z;$
514	$x\,y\,z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z;\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};$
515	$x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};$
516	$x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-y, z+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4}-x, y+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4};$
517	$x\,y\,z,\ x\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{x}\,y\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;$
518	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}, y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};$
519	$x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;$
520	$x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};$
521	$x\,y\,z;\ x, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, y, \bar{z};\ \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, z;$
522	$x\,y\,z,\ \bar{y}\,x\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ y\,\bar{x}\,\bar{z};$
523	$x\,y\,z,\ \bar{y}\,x\,z,\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ y\,\bar{x}\,z;$
524	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac{1}{4};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ y, \bar{x}, z+\tfrac{3}{4};$
525	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};$
526	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac{3}{4};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ y, \bar{x}, z+\tfrac{1}{4};$
527	$x\,y\,z;\ y, \tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{4};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-y, x, z+\tfrac{3}{4};$
528	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z,\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ y\,\bar{x}\,z;$
529	$x\,y\,z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x\,y\,\bar{z};\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;$
530	$x\,y\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, \bar{z};$
531	$x\,y\,z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;$
532	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ x, x-y, z;\ y-x, y, z;$
533	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ y\,x\,z;\ \bar{x}, y-x, z;\ x-y, \bar{y}, z;$
534	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ x, x-y, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};\ y-x, y, z+\tfrac{1}{2};$
535	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ y, x, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{x}, y-x, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};$
536	$x\,y\,z;\ z\,x\,y;\ y\,z\,x;\ x\,z\,y;\ z\,y\,x;\ y\,x\,z;$
537	$x\,y\,z;\ z\,x\,y;\ y\,z\,x;\ x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2};\ z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2};\ y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};$
538	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ x, x-y, \bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \bar{z};\ y-x, y, \bar{z};$

539	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ y\,x\,\bar{z};\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};$
540	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{2}{3};\ y-x, y, \bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{2}{3}-z;\ x, x-y, \tfrac{1}{3}-z;$
541	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{2}{3};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};\ y, x, \tfrac{2}{3}-x;\ \bar{x}, y-x, \tfrac{1}{3}-z;$
542	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{1}{3};\ y-x, y, \bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{1}{3}-z;\ x, x-y, \tfrac{2}{3}-z;$
543	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{1}{3};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};\ y, x, \tfrac{1}{3}-z;\ \bar{x}, y-x, \tfrac{2}{3}-z;$
544	$x\,y\,z,\ y\,z\,x,\ z\,x\,y,\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{z}\,\bar{y},\ \bar{z}\,\bar{y}\,\bar{x};$
545	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ x, y, \bar{z};\ y-x, \bar{x}, \bar{z};\ \bar{y}, x-y, \bar{z};$
546	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z;\ y, y-x, z;$
547	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{5}{6};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{6};$
548	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{1}{6};\ y, y-x, z+\tfrac{5}{6};$
549	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{x}, \bar{y}, z;\ x-y, x, z+\tfrac{2}{3};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{3};$
550	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{x}, \bar{y}, z;\ x-y, x, z+\tfrac{1}{3};\ y, y-x, z+\tfrac{2}{3};$
551	$x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{1}{2};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{2};$
552	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$
553	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, y, z+\tfrac{1}{2};\ x, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x, y, \tfrac{1}{2}-z;$
554	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z;\ x+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};$
555	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}, y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$
556	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}, y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y, z;\ x+\tfrac{1}{2}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, y, \tfrac{1}{2}-z;$
557	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}, y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y+\tfrac{1}{2}, z;\ x, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};\ x, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$
558	$x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, y, z+\tfrac{1}{2};\ x, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};$
559	$x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y, z;\ x+\tfrac{1}{2}, \bar{y}, z;\ x, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};$
560	$x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};\ x, y, \tfrac{1}{2}-z;$

561	$x\,y\,z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,z;\ x+\frac{1}{2},$ $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z};$
562	$x\,y\,z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ \bar{x}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};$ $x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}-z;$
563	$x\,y\,z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}\,y\,z;$ $x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$
564	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y, z;\ x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z;\ x+\frac{1}{2}, y, \bar{z};$
565	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, y, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2};$ $x+\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}-z;$
566	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-z;\ \frac{1}{4}-x, y+\frac{1}{4}, z+\frac{1}{4};$ $x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y, z+\frac{1}{4};\ x+\frac{1}{4};\ y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z;$
567	$x\,y\,z;\ x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, y, \bar{z};\ \bar{x}, \frac{1}{2}-y, z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}\,y\,z;\ x, \frac{1}{2}-y, z;$ $x+\frac{1}{2}, y, \bar{z};$
568	$x\,y\,z,\ \bar{y}\,x\,z,\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ y\,\bar{x}\,z,\ y\,x\,z,\ x\,\bar{y}\,z,\ \bar{y}\,\bar{x}\,z,\ \bar{x}\,y\,z;$
569	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z;$ $\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z;$
570	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ y\,x\,z;\ x, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ \bar{x}, y, z+\frac{1}{2};$
571	$x\,y\,z;\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;$ $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2};\ y\,x\,z;$
572	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ y, x, z+\frac{1}{2};\ x, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}, y, z+\frac{1}{2};$
573	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};$
574	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}, \bar{y}, z;\ y, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ y, x, z+\frac{1}{2};\ x\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,y\,z;$
575	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z;$ $\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z;$
576	$x\,y\,z;\ y, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{4};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-y, x, z+\frac{3}{4};\ \bar{x}\,y\,z;\ \bar{y}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{4};\ x\,\bar{y}\,z;$ $y+\frac{1}{2}, x, z+\frac{3}{4};$
577	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \bar{z};\ x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z};$ $\frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, \bar{z};$
578	$x\,y\,z;\ \bar{y}, x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z;$ $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$
579	$x\,y\,z;\ y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x, z+\frac{3}{4};\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{4}-y, x+\frac{3}{4}, z+\frac{1}{4};\ x, y+\frac{1}{2}, \bar{z};$ $y+\frac{1}{4}, \frac{3}{4}-x, \frac{1}{4}-z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{4}-y, x+\frac{1}{4}, \frac{3}{4}-z;$
580	$x\,y\,z,\ x\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{x}\,y\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ y\,x\,z,\ \bar{y}\,x\,\bar{z},\ y\,\bar{x}\,\bar{z},\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;$
581	$x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y, x, z+\frac{1}{2};\ \bar{y}, x, \frac{1}{2}-z;\ y, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, z+\frac{1}{2};$
582	$x\,y\,z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};$ $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z;$
583	$x\,y\,z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, x\,\bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};$ $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};$
584	$x\,y\,z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y, \bar{z};\ \frac{1}{2}-y, \bar{x}, z;\ x+\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z};\ y+\frac{1}{2}, x, z;$
585	$x\,y\,z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-y, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;$ $y+\frac{1}{2}, x, z+\frac{1}{2};$
586	$x\,y\,z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{4}-z;\ \frac{1}{2}-y, \bar{x}, z+\frac{1}{4};\ x+\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{4}-z;$ $y+\frac{1}{2}, x, z+\frac{1}{4};$
587	$x\,y\,z,\ \bar{y}\,x\,z,\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ y\,\bar{x}\,z,\ y\,x\,\bar{z},\ x\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z},\ \bar{x}\,y\,\bar{z};$
588	$x\,y\,z;\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z;\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};$ $y\,x\,\bar{z};$
589	$x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\frac{3}{4};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \bar{y}, x, z+\frac{1}{4};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{4}-z;\ x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ y, x, \frac{3}{4}-z;$
590	$x\,y\,z;\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{3}{4};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}-z;$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}-z;\ y\,x\,\bar{z};$
591	$x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ y, x, \frac{1}{2}-z;$
592	$x\,y\,z;\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};$ $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ y\,x\,\bar{z};$

593 $x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\tfrac{1}{4};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}, x, z+\tfrac{3}{4};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{3}{4}-z;\ x, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ y, x, \tfrac{1}{4}-z;$

594 $x\,y\,z;\ y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{4};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-y, x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{3}{4};\ y\,x\,\bar{z};\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{4}-z;$
$\bar{y}, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{4}-z;$

595 $x\,y\,z;\ y, \tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{4};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-y, x, z+\tfrac{3}{4};\ \tfrac{1}{2}-x, y, \tfrac{3}{4}-z;\ \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-z;$
$x+\tfrac{1}{2}, \bar{y}, \tfrac{1}{4}-z;\ y\,x\,\bar{z};$

596 $x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2}, \bar{z};\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-x, \bar{z};$
$\tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, \bar{z};$

597 $x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{x}\,y\,z;\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};\ x\,\bar{y}\,z;\ y, x, z+\tfrac{1}{2};$

598 $x\,y\,z; \bar{x}\,\bar{y}\,z; \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}; x\,y\,\bar{z}; x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}; \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2}; \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z; x, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$

599 $x\,y\,z; \bar{x}\,\bar{y}\,z; x+\tfrac{1}{2}, y, \bar{z}; \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, \bar{z}; x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}; \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2}; x+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$
$\tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z;$

600 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ x, x-y, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ y-x, y, \bar{z};$
$\bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z; x-y, x, \tfrac{1}{2}-z; y, y-x, \tfrac{1}{2}-z; \bar{x}, y-x, z+\tfrac{1}{2}; y, x, z+\tfrac{1}{2}; x-y, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};$

601 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};$
$\bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z; x-y, x, \tfrac{1}{2}-z; y, y-x, \tfrac{1}{2}-z; x, x-y, z+\tfrac{1}{2}; \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2}; y-x, y, z+\tfrac{1}{2};$

602 $x\,y\,z;\ y\,z\,x;\ z\,x\,y;\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-x;\ \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y;$
$\bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{z}\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{y}\,\bar{x};\ y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2};\ z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2};$

603 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ x, x-y, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ y-x, y, \bar{z};$
$x\,y\,\bar{z};\ y-x, \bar{x}, \bar{z};\ \bar{y}, x-y, \bar{z};\ x, x-y, z;\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ y-x, y, z;$

604 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ x, x-y, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ y-x, y, \bar{z};$
$x, y, \tfrac{1}{2}-z; y-x, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-z; \bar{y}, x-y, \tfrac{1}{2}-z; x, x-y, z+\tfrac{1}{2}; \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2}; y-x, y, z+\tfrac{1}{2};$

605 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};$
$x\,y\,\bar{z};\ y-x, \bar{x}, \bar{z};\ \bar{y}, x-y, \bar{z};\ \bar{x}, y-x, z;\ y\,x\,z;\ x-y, \bar{y}, z;$

606 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};$
$x, y, \tfrac{1}{2}-z;\ y-x, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{y}, x-y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, y-x, z+\tfrac{1}{2};\ y, x, z+\tfrac{1}{2};$
$x-y, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};$

607 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, y-x, z;\ y\,x\,z;\ x-y, \bar{y}, z;$
$\bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z;\ y, y-x, z;\ x, x-y, z;\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ y-x, y, z;$

608 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, y-x, z+\tfrac{1}{2};\ y, x, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};$
$\bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z;\ y, y-x, z;\ x, x-y, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};\ y-x, y, z+\tfrac{1}{2};$

609 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{1}{2};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{2};$
$\bar{x}, y-x, z;\ y\,x\,z;\ x-y, \bar{y}, z;\ x, x-y, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};\ y-x, y, z+\tfrac{1}{2};$

610 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2},\ x-y, x, z+\tfrac{1}{2};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{2};$
$\bar{x}, y-x, z+\tfrac{1}{2};\ y, x, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x, x-y, z;\ \bar{y}, \bar{x}, z;\ y-x, y, z;$

611 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2}; x-y, x, z+\tfrac{1}{2};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{2};$
$x\,y\,\bar{z};\ y-x, \bar{x}, \bar{z};\ \bar{y}, x-y, \bar{z};\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ x-y, x, \tfrac{1}{2}-z;\ y, y-x, \tfrac{1}{2}-z;$

612 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};$
$\bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z;\ y, y-x, z;\ x, x-y, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ y-x, y, \bar{z};$

613 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{5}{6};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{6};$
$\bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \tfrac{2}{3}-z;\ y, x, \tfrac{1}{3}-z;\ x, x-y, \tfrac{1}{2}-z;\ y-x, y, \tfrac{1}{6}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{5}{6}-z;$

614 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{1}{6};\ y, y-x, z+\tfrac{5}{6};$
$\bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \tfrac{1}{3}-z;\ y, x, \tfrac{2}{3}-z;\ x, x-y, \tfrac{1}{2}-z;\ y-x, y, \tfrac{5}{6}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{1}{6}-z;$

615 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \tfrac{1}{3}-z;\ y, x, \tfrac{2}{3}-z;$
$\bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z+\tfrac{2}{3};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{3};\ x, x-y, \bar{z};\ y-x, y, \tfrac{1}{3}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{2}{3}-z;$

616 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z+\tfrac{1}{3};\ \bar{y}, x-y, z+\tfrac{2}{3};\ \bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \tfrac{2}{3}-z;\ y, x, \tfrac{1}{3}-z;$
$\bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z+\tfrac{1}{3};\ y, y-x, z+\tfrac{2}{3};\ x, x-y, \bar{z};\ y-x, y, \tfrac{2}{3}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{1}{3}-z;$

617 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{1}{2};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{2};$
$\bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x, x-y, \tfrac{1}{2}-z;\ y-x, y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-z;$

618 $x\,y\,z,\ x\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{x}\,y\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ z\,x\,y,\ \bar{z}\,x\,\bar{y},\ \bar{z}\,\bar{x}\,y,\ z\,\bar{x}\,\bar{y},\ y\,z\,x,\ \bar{y}\,\bar{z}\,x,\ y\,\bar{z}\,\bar{x},\ \bar{y}\,z\,\bar{x};$

619 $x\,y\,z;\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ z\,x\,y;\ \bar{z}, x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y;$
$\tfrac{1}{2}-z, \bar{x}, y+\tfrac{1}{2}; z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x, \bar{y}; y\,z\,x; \tfrac{1}{2}-y, \bar{z}, x+\tfrac{1}{2}; y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z, \bar{x}; \bar{y}, z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x;$

620 $x\,y\,z;\ x, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, y, \bar{z};\ \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, z;\ z\,x\,y;\ \tfrac{1}{2}-z, x, \bar{y};\ z, \tfrac{1}{2}-x, y;\ z, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y;$
$y\,z\,x;\ \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z, x;\ y, \bar{z}, \tfrac{1}{2}-x;\ \tfrac{1}{2}-y, z, \bar{x};$

621	$x\,y\,z;\ \ \bar{y}, x\,z;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ y\,\bar{x}\,z;\ \ \tfrac12-x, \tfrac12-y, \bar{z};\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, \bar{z};\ \ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \bar{z};$ $\tfrac12-y, x+\tfrac12, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, z;\ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z;$ $x+\tfrac12, \tfrac12-y, z;$
622	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac12-z;\ y, \bar{x}, \tfrac12-z;\ x, y, \tfrac12-z;\ \bar{y}, x, \tfrac12-z;$ $y\,x\,\bar{z};\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac12;\ \bar{x}, y, z+\tfrac12;\ y, x, z+\tfrac12;\ x, \bar{y}, z+\tfrac12;$
623	$x\,y\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ \tfrac12-x, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ y+\tfrac12, \tfrac12-x, \tfrac12-z;\ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \tfrac12-z;$ $\tfrac12-y, x+\tfrac12, \tfrac12-z;$ $y\,x\,\bar{z};\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, z+\tfrac12;\ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z+\tfrac12;$ $x+\tfrac12, \tfrac12-y, z+\tfrac12;$
624	$x\,y\,z;\ y\,\bar{x}\,z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{y}\,x\,z;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ x+\tfrac12, \tfrac12-y, z+\tfrac12;$ $y+\tfrac12, x+\tfrac12, z+\tfrac12;$ $x\,y\,\bar{z};\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, \tfrac12-z;\ x+\tfrac12, \tfrac12-y, \tfrac12-z;$ $y+\tfrac12, x+\tfrac12, \tfrac12-z;$
625	$x\,y\,z;\ y+\tfrac12, \tfrac12-x, z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac12-y, x+\tfrac12, z;\ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \bar{z};\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \tfrac12-x, \tfrac12-y, z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};$ $\bar{x}\,y\,z;\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z;\ x\,\bar{y}\,z;\ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ x+\tfrac12, \tfrac12-y, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};$
626	$x\,y\,z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, z;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x+\tfrac12, z;\ \ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \ y, \bar{x}, \tfrac12-z;$ $\tfrac12-x, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ \bar{y}, x, \tfrac12-z;$ $\bar{x}, y, z+\tfrac12;\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ x, \bar{y}, z+\tfrac12;\ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};$ $x+\tfrac12, \tfrac12-y, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};$
627	$x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\tfrac12;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac12;\ x, y, \tfrac12-z;\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac12-z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};$ $\bar{x}, y, z+\tfrac12;\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ x, \bar{y}, z+\tfrac12;\ y\,x\,z;\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac12-z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ y, x, \tfrac12-z;$
628	$x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\tfrac12;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac12;\ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \bar{z};\ y+\tfrac12, \tfrac12-x, \tfrac12-z;\ \tfrac12-x, \tfrac12-y, \bar{z};$ $\tfrac12-y, x+\tfrac12, \tfrac12-z;$ $\tfrac12-x, y+\tfrac12, z;\ \ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \ x+\tfrac12, \tfrac12-y, z;\ \ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ \bar{x}\,y\,\bar{z};$ $\bar{y}, \bar{x}, \tfrac12-z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ y, x, \tfrac12-z;$
629	$x\,y\,z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \ y\,\bar{x}, \bar{z};$ $\tfrac12-x, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};$ $\tfrac12-x, y+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ x+\tfrac12, \tfrac12-y, z+\tfrac12;\ y\,x\,z;\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, \tfrac12-z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};$ $y+\tfrac12, x+\tfrac12, \tfrac12-z;$
630	$x\,y\,z;\ y, \bar{x}, z+\tfrac12;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \bar{y}, x, z+\tfrac12;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, z;\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ x+\tfrac12, \tfrac12-y, z;$ $y+\tfrac12, x+\tfrac12, z+\tfrac12;$ $x\,y\,\bar{z};\ y, \bar{x}, \tfrac12-z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{y}, x, \tfrac12-z;\ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \bar{z};\ \tfrac12-y, \tfrac12-x, \tfrac12-z;\ x+\tfrac12, \tfrac12-y, \bar{z};$ $y+\tfrac12, x+\tfrac12, \tfrac12-z;$
631	$x\,y\,z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ x\,y\,\bar{z};\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, \tfrac12-z;$ $\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\ \tfrac12-y, x+\tfrac12, \tfrac12-z;$ $\tfrac12-x, y+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ \ x+\tfrac12, \tfrac12-y, z+\tfrac12;\ \ y\,x\,z;\ \ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};$ $x+\tfrac12, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ y\,x\,\bar{z};$
632	$x\,y\,z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \ y\,\bar{x}\,\bar{z};$ $\tfrac12-x, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};$ $\bar{x}\,y\,z;\ \ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \ x\,\bar{y}\,z;\ \ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};$ $x+\tfrac12, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ y\,x\,\bar{z};$
633	$x\,y\,z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, z+\tfrac12;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x+\tfrac12, z+\tfrac12;\ \ x+\tfrac12, y+\tfrac12, \bar{z};\ \ y, \bar{x}, \tfrac12-z;$ $\tfrac12-x, \tfrac12-y, \bar{z};\ \bar{y}, x, \tfrac12-z;$ $\bar{x}, y\,z+\tfrac12;\ \ \tfrac12-y, \tfrac12-x, z;\ \ x, \bar{y}, z+\tfrac12;\ \ y+\tfrac12, x+\tfrac12, z;\ \ \tfrac12-x, y+\tfrac12, \tfrac12-z;\ \ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};$ $x+\tfrac12, \tfrac12-y, \tfrac12-z;\ y\,x\,\bar{z};$
634	$x\,y\,z;\ \ y, \tfrac12-x, z+\tfrac14;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x, z+\tfrac34;\ \ x+\tfrac12, y, \tfrac34-z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, \tfrac12-z;$ $\tfrac12-x, \bar{y}, \tfrac34-z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};$ $\bar{x}\,y\,z;\ \ y, \tfrac12-x, z+\tfrac14;\ \ x\,\bar{y}\,z;\ \ y+\tfrac12, x, z+\tfrac34;\ \ \tfrac12-x, y, \tfrac34-z;\ \ \tfrac12-y, \tfrac12-x, \tfrac12-z;$ $x+\tfrac12, \bar{y}, \tfrac34-z;\ y\,x\,\bar{z};$
635	$x\,y\,z;\ \ y, \tfrac12-x, z+\tfrac14;\ \ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \ \tfrac12-y, x, z+\tfrac34;\ \ x+\tfrac12, y, \tfrac14-z;\ \ y+\tfrac12, \tfrac12-x, \bar{z};$ $\tfrac12-x, \bar{y}, \tfrac14-z;\ \bar{y}, x, \tfrac12-z;$ $\bar{x}, y, z+\tfrac12;\ \ \bar{y}, \tfrac12-x, z+\tfrac34;\ \ x, \bar{y}, z+\tfrac12;\ \ \bar{y}+\tfrac12, x, z+\tfrac14;\ \ \tfrac12-x, y, \tfrac34-z;$ $\tfrac12-y, \tfrac12-x, \tfrac12-z;\ x+\tfrac12, \bar{y}, \tfrac34-z;\ y\,x\,\bar{z};$

636 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ x-y, x, z;\ y, y-x, z;$
$\bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x, x-y, \bar{z};\ y-x, y, \bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};$
$x, y, \tfrac{1}{2}-z;\ y-x, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{y}, x-y, \tfrac{1}{2}-z;\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ x-y, x, \tfrac{1}{2}-z;\ y, y-x, \tfrac{1}{2}-z;$
$\bar{x}, y-x, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ y, x, z+\tfrac{1}{2};\ x, x-y, z+\tfrac{1}{2};\ y-x, y, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};$

637 $x\,y\,z;\ y-x, \bar{x}, z;\ \bar{y}, x-y, z;\ \bar{x}, \bar{y}, z+\tfrac{1}{2};\ x-y, x, z+\tfrac{1}{2};\ y, y-x, z+\tfrac{1}{2};$
$\bar{x}, y-x, \bar{z};\ x-y, \bar{y}, \bar{z};\ y\,x\,\bar{z};\ x, x-y, \tfrac{1}{2}-z;\ y-x, y, \tfrac{1}{2}-\bar{z};\ \bar{y}, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-z;$
$x\,y\,\bar{z};\ y-x, \bar{x}, \bar{z};\ \bar{y}, x-y, \bar{z};\ \bar{x}, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ x-y, x, \tfrac{1}{2}-z;\ y, y-x, \tfrac{1}{2}-z;$
$\bar{x}, y-x, z;\ x-y, \bar{y}, z;\ y\,x\,z;\ x, x-y, z+\tfrac{1}{2};\ y-x, y, z+\tfrac{1}{2};\ \bar{y}, \bar{x}, z+\tfrac{1}{2};$

638 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2};$
$x+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$
$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-y;\ z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x, y+\tfrac{1}{2};\ z+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y;$
$\tfrac{1}{2}-z, x+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2};$
$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-x;\ y+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x;\ \tfrac{1}{2}-y, z+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2};$
$y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z, x+\tfrac{1}{2};$

639 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}-z;\ \tfrac{1}{4}-x, y+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4};\ x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-y, z+\tfrac{1}{4};$
$x+\tfrac{1}{4}, y+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-z;$
$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \tfrac{1}{4}-z, \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{1}{4}-y;\ z+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-x, y+\tfrac{1}{4};\ z+\tfrac{1}{4}, x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-y;$
$\tfrac{1}{4}-z, x+\tfrac{1}{4}, y+\tfrac{1}{4};$
$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}-z, \tfrac{1}{4}-x;\ y+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-x;\ \tfrac{1}{4}-y, z+\tfrac{1}{4}, x+\tfrac{1}{4};$
$y+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-z, x+\tfrac{1}{4};$

640 $x\,y\,z,\ x\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{x}\,y\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ z\,x\,y,\ \bar{z}\,x\,\bar{y},\ \bar{z}\,\bar{x}\,y,\ z\,\bar{x}\,\bar{y},\ y\,z\,x,\ \bar{y}\,\bar{z}\,x,\ y\,\bar{z}\,\bar{x},\ \bar{y}\,z\,\bar{x};$
$y\,x\,z,\ \bar{y}\,x\,\bar{z},\ y\,\bar{x}\,\bar{z},\ \bar{y}\,\bar{x}\,z,\ x\,z\,y,\ x\,\bar{z}\,\bar{y},\ \bar{x}\,\bar{z}\,y,\ \bar{x}\,z\,\bar{y},\ z\,y\,x,\ \bar{z}\,\bar{y}\,x,\ \bar{z}\,y\,\bar{x},\ z\,\bar{y}\,\bar{x};$

641 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-y, x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;\ y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-z;$
$\tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{2};$
$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-y;\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-z, y+\tfrac{1}{2};$
$\tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y;$
$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-y, x+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-z, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x;$
$z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-x;$

642 $x\,y\,z;\ x, \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z;\ \tfrac{1}{2}-x, y, \bar{z};\ \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y, z;\ y+\tfrac{1}{4}, x+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4}-y, x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{3}{4}-z;$
$y+\tfrac{1}{4}, \tfrac{3}{4}-x, \tfrac{1}{4}-z;\ \tfrac{3}{4}-y, \tfrac{1}{4}-x, z+\tfrac{1}{4};$
$z\,x\,y;\ \tfrac{1}{2}-z, x\,\bar{y};\ \bar{z}, \tfrac{1}{2}-x, y;\ z, \bar{x}, \tfrac{1}{2}-y;\ x+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4}, y+\tfrac{1}{4};\ x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{3}{4}-z, \tfrac{1}{4}-y;$
$\tfrac{3}{4}-x, \tfrac{1}{4}-z, y+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4}-x, z+\tfrac{1}{4}, \tfrac{3}{4}-y;$
$y\,z\,x;\ \bar{y}, \tfrac{1}{2}-z, x;\ y, \bar{z}, \tfrac{1}{2}-x;\ \tfrac{1}{2}-y, z, \bar{x};\ z+\tfrac{1}{4}, y+\tfrac{1}{4}, x+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4}-z, \tfrac{1}{4}-y, x+\tfrac{1}{4};$
$\tfrac{1}{4}-z, y+\tfrac{1}{4}, \tfrac{3}{4}-x;\ z+\tfrac{1}{4}, \tfrac{3}{4}-y, \tfrac{1}{4}-x;$

643 $x\,y\,z,\ x\,\bar{y}\,\bar{z},\ \bar{x}\,y\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{y}\,z,\ z\,x\,y,\ \bar{z}\,x\,\bar{y},\ \bar{z}\,\bar{x}\,y,\ z\,\bar{x}\,\bar{y},\ y\,z\,x,\ \bar{y}\,\bar{z}\,x,\ y\,\bar{z}\,\bar{x},\ \bar{y}\,z\,\bar{x},$
$\bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z},\ y\,\bar{x}\,z,\ \bar{y}\,x\,z,\ y\,x\,\bar{z},\ \bar{x}\,\bar{z}\,\bar{y},\ \bar{x}\,z\,y,\ x\,z\,\bar{y},\ x\,\bar{z}\,y,\ \bar{z}\,\bar{y}\,\bar{x},\ z\,y\,\bar{x},\ z\,\bar{y}\,x,\ \bar{z}\,y\,x;$

644 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-z;\ y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}-y, x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2};$
$y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z;$
$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \tfrac{1}{2}-x, \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-y;\ \tfrac{1}{2}-x, z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2};\ x+\tfrac{1}{2}, z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y;$
$x+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-z, y+\tfrac{1}{2};$
$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \tfrac{1}{2}-z, \tfrac{1}{2}-y, \tfrac{1}{2}-x;\ z+\tfrac{1}{2}, y+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-x;\ z+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-y, x+\tfrac{1}{2};$
$\tfrac{1}{2}-z, y+\tfrac{1}{2}, x+\tfrac{1}{2};$

645 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{1}{4}-z;\ y+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-x, z+\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4}-y, x+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4};$
$y+\tfrac{1}{4}, x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-z;$
$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \tfrac{1}{4}-x, \tfrac{1}{4}-z, \tfrac{1}{4}-y;\ \tfrac{1}{4}-x, z+\tfrac{1}{4}, y+\tfrac{1}{4};\ x+\tfrac{1}{4}, z+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-y;$
$x+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-z, y+\tfrac{1}{4};$
$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \tfrac{1}{4}-z, \tfrac{1}{4}-y, \tfrac{1}{4}-x;\ z+\tfrac{1}{4}, y+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-x;\ z+\tfrac{1}{4}, \tfrac{1}{4}-y, x+\tfrac{1}{4};$
$\tfrac{1}{4}-z, y+\tfrac{1}{4}, x+\tfrac{1}{4};$

646 $x\,y\,z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z;$
$y+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-x, z+\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}-y, x+\frac{1}{4}, z+\frac{3}{4};\ y+\frac{1}{4}, x+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-z;$

$z\,x\,y;\ \bar{z}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{2}-z, \bar{x}, y+\frac{1}{2};\ z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \bar{y};\ \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y;$
$\frac{3}{4}-x, z+\frac{1}{4}, y+\frac{3}{4};\ x+\frac{1}{4}, z+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-y;\ x+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-z, y+\frac{1}{4};$

$y\,z\,x;\ \frac{1}{2}-y, \bar{z}, x+\frac{1}{2};\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, \bar{x};\ \bar{y}, z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;\ \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x;$
$z+\frac{1}{4}, y+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-x;\ z+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-y, x+\frac{1}{4};\ \frac{3}{4}-z, y+\frac{1}{4}, x+\frac{3}{4};$

647 $x\,y\,z;\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \bar{z};\ \bar{x}, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, \bar{y}, z+\frac{1}{2};\ \frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-z;$
$y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x, z+\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}-y, x+\frac{3}{4}, z+\frac{1}{4};\ y+\frac{3}{4}, x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z;$

$z\,x\,y;\ \bar{z}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{2}-z, \bar{x}, y+\frac{1}{2};\ z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \bar{y};\ \frac{3}{4}-x, \frac{3}{4}-z, \frac{3}{4}-y;$
$\frac{1}{4}-x, z+\frac{3}{4}, y+\frac{1}{4};\ x+\frac{3}{4}, z+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y;\ x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z, y+\frac{3}{4};$

$y\,z\,x;\ \frac{1}{2}-y, \bar{z}, x+\frac{1}{2};\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, \bar{x};\ \bar{y}, z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;\ \frac{3}{4}-z, \frac{3}{4}-y, \frac{3}{4}-x;$
$z+\frac{3}{4}, y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x;\ z+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y, z+\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}-z, y+\frac{3}{4}, x+\frac{1}{4};$

648 $x\,y\,z;\ x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, y, \bar{z};\ \bar{x}, \frac{1}{2}-y, z;\ \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z;\ y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x, z+\frac{3}{4};$
$\frac{1}{4}-y, x+\frac{3}{4}, z+\frac{1}{4};\ y+\frac{3}{4}, x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z;$

$z\,x\,y;\ \frac{1}{2}-z, x, \bar{y};\ \bar{z}, \frac{1}{2}-x, y;\ z, \bar{x}, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y;\ \frac{1}{4}-x, z+\frac{3}{4}, y+\frac{1}{4};$
$x+\frac{3}{4}, z+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y;\ x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z, y+\frac{3}{4};$

$y\,z\,x;\ \bar{y}, \frac{1}{2}-z, x;\ y, \bar{z}, \frac{1}{2}-x;\ \frac{1}{2}-y, z, \bar{x};\ \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x;\ z+\frac{3}{4}, y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x;$
$z+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y, x+\frac{3}{4};\ \frac{1}{4}-z, y+\frac{3}{4}, x+\frac{1}{4};$

649 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2};$
$x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$

$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y;\ z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2};\ z+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y;$
$\frac{1}{2}-z, x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2};$

$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x;\ y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;\ \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2};$
$y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, x+\frac{1}{2};$

$\bar{y}\,\bar{x}\,\bar{z};\ y\,\bar{x}\,z;\ \bar{y}\,x\,z;\ y\,x\,\bar{z};\ y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z;$
$\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};$

$\bar{x}\,\bar{z}\,\bar{y};\ \bar{x}\,z\,y;\ x\,z\,\bar{y};\ x\,\bar{z}\,y;\ x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z, y+\frac{1}{2};$
$\frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y;$

$\bar{z}\,\bar{y}\,\bar{x};\ z\,y\,\bar{x};\ z\,\bar{y}\,x;\ \bar{z}\,y\,x;\ z+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-z, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;$
$z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x;$

650 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z;\ y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2};\ \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};$
$y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$

$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y;\ \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y;$
$x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, y+\frac{1}{2};$

$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x;\ z+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;\ z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2};$
$\frac{1}{2}-z, y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2};$

$y\,x\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;\ \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2};\ x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2};$
$x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$

$x\,z\,y;\ x\,\bar{z}\,\bar{y},\ \bar{x}\,\bar{z}\,y;\ \bar{x}\,z\,\bar{y};\ \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y;\ z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2};\ z+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y;$
$\frac{1}{2}-z, x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2};$

$z\,y\,x;\ \bar{z}\,\bar{y}\,x;\ \bar{z}\,y\,\bar{x};\ z\,\bar{y}\,\bar{x};\ \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z, \frac{1}{2}-x;\ y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x;\ \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2};$
$y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z, x+\frac{1}{2};$

651 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z;\ y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x, z+\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}-y, x+\frac{1}{4}, z+\frac{1}{4};$
$y+\frac{1}{4}, x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z;$

$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \frac{1}{4}-x, \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y;\ \frac{1}{4}-x, z+\frac{1}{4}, y+\frac{1}{4};\ x+\frac{1}{4}, z+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y;$
$x+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-z, y+\frac{1}{4};$

$y\,z\,x;\ \bar{y}\,\bar{z}\,x;\ y\,\bar{z}\,\bar{x};\ \bar{y}\,z\,\bar{x};\ \frac{1}{4}-z, \frac{1}{4}-y, \frac{1}{4}-x;\ z+\frac{1}{4}, y+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-x;\ z+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-y, x+\frac{1}{4};$
$\frac{1}{4}-z, y+\frac{1}{4}, x+\frac{1}{4};$

$y\,x\,z;\ \bar{y}\,x\,\bar{z};\ y\,\bar{x}\,\bar{z};\ \bar{y}\,\bar{x}\,z;\ \frac14-x, \frac14-y, \frac14-z;\ \frac14-x, y+\frac14, z+\frac14;\ x+\frac14, \frac14-y, z+\frac14;$
$x+\frac14, y+\frac14, \frac14-z;$

$x\,z\,y;\ x\,\bar{z}\,\bar{y};\ \bar{x}\,\bar{z}\,y;\ \bar{x}\,z\,\bar{y};\ \frac14-z, \frac14-x, \frac14-y;\ z+\frac14, \frac14-x, y+\frac14;\ z+\frac14, x+\frac14, \frac14-y;$
$\frac14-z, x+\frac14, y+\frac14;$

$z\,y\,x;\ \bar{z}\,\bar{y}\,x;\ \bar{z}\,y\,\bar{x};\ z\,\bar{y}\,\bar{x};\ \frac14-y, \frac14-z, \frac14-x;\ y+\frac14, z+\frac14, \frac14-x;\ \frac14-y, z+\frac14, x+\frac14;$
$y+\frac14, \frac14-z, x+\frac14;$

652 $x\,y\,z;\ x\,\bar{y}\,\bar{z};\ \bar{x}\,y\,\bar{z};\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac14-y, \frac14-x, \frac14-z;\ y+\frac14, \frac14-x, z+\frac14;\ \frac14-y, x+\frac14, z+\frac14;$
$y+\frac14, x+\frac14, \frac14-z;$

$\frac34-x, \frac34-y, \frac34-z;\ \frac34-x, y+\frac34, z+\frac34;\ x+\frac34, \frac34-y, z+\frac34;\ x+\frac34, y+\frac34, \frac34-z;\ y+\frac12,$
$x+\frac12, z+\frac12;\ \frac12-y, x+\frac12, \frac12-z;\ y+\frac12, \frac12-x, \frac12-z;\ \frac12-y, \frac12-x, z+\frac12;$

$z\,x\,y;\ \bar{z}\,x\,\bar{y};\ \bar{z}\,\bar{x}\,y;\ z\,\bar{x}\,\bar{y};\ \frac14-x, \frac14-z, \frac14-y;\ \frac14-x, z+\frac14, y+\frac14;\ x+\frac14, z+\frac14, \frac14-y;$
$x+\frac14, \frac14-z, y+\frac14;$

$\frac34-z, \frac34-x, \frac34-y;\quad z+\frac34, \frac34-x, y+\frac34;\quad z+\frac34, x+\frac34, \frac34-y;\quad \frac34-z, x+\frac34, y+\frac34;$
$x+\frac12, z+\frac12, y+\frac12;\quad x+\frac12, \frac12-z, \frac12-y;\quad \frac12-x, \frac12-z, y+\frac12;\quad \frac12-x, z+\frac12, \frac12-y;$

$y\,z\,x;\quad \bar{y}\,\bar{z}\,x;\quad y\,\bar{z}\,\bar{x};\quad \bar{y}\,z\,\bar{x};\quad \frac14-z, \frac14-y, \frac14-x;\quad z+\frac14, y+\frac14, \frac14-x;\quad z+\frac14, \frac14-y,$
$x+\frac14;\ \frac14-z, y+\frac14, x+\frac14;$

$\frac34-y, \frac34-z, \frac34-x;\quad y+\frac34, z+\frac34, \frac34-x;\quad \frac34-y, z+\frac34, x+\frac34;\quad y+\frac34, \frac34-z,$
$z+\frac12, y+\frac12, x+\frac12;\ \frac12-z, \frac12-y, x+\frac12;\ \frac12-z, y+\frac12, \frac12-x;\ z+\frac12, \frac12-y, \frac12-.$

653 $x\,y\,z;\quad x, \bar{y}, \frac12-z;\quad \frac12-x, y, \bar{z};\quad \bar{x}, \frac12-y, z;\quad \frac14-y, \frac14-x, \frac14-z;\quad y+\frac14, \frac14-x, z+\frac34,$
$\frac14-y, x+\frac34, z+\frac14;\ y+\frac34, x+\frac14, \frac14-z;$

$z\,x\,y;\quad \frac12-z, x, \bar{y};\quad \bar{z}, \frac12-x, y;\quad z, \bar{x}, \frac12-y;\quad \frac14-x, \frac14-z, \frac14-y;\quad \frac14-x, z+\frac34, y+\frac14;$
$x+\frac34, z+\frac14, \frac14-y;\ x+\frac14, \frac14-z, y+\frac34;$

$y\,z\,x;\quad \bar{y}, \frac12-z, x;\quad y, \bar{z}, \frac12-x;\quad \frac12-y, z, \bar{x};\quad \frac14-z, \frac14-y, \frac34-x;\quad z+\frac34, y+\frac14, \frac14-x;$
$z+\frac14, \frac14-y, x+\frac34;\ \frac14-z, y+\frac34, x+\frac14;$

$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z};\quad \bar{x}, y, z+\frac12;\quad x+\frac12, \bar{y}, z;\quad x, y+\frac12, \bar{z};\quad y+\frac14, x+\frac14, z+\frac14;\quad \frac14-y, x+\frac14, \frac34-z;$
$y+\frac14, \frac34-x, \frac14-z;\ \frac34-y, \frac14-x, z+\frac14;$

$\bar{z}\,\bar{x}\,\bar{y};\quad z+\frac12, \bar{x}, y;\quad z, x+\frac12, \bar{y};\quad \bar{z}, x, y+\frac12;\quad x+\frac14, z+\frac14, y+\frac14;\quad x+\frac14, \frac34-z, \frac14-y;$
$\frac34-x, \frac14-z, y+\frac14;\ \frac14-x, z+\frac14, \frac34-y;$

$\bar{y}\,\bar{z}\,\bar{x};\quad y, z+\frac12, \bar{x};\quad \bar{y}, z, x+\frac12;\quad y+\frac12, \bar{z}, x;\quad z+\frac14, y+\frac14, x+\frac14;\quad \frac34-z, \frac14-y, x+\frac14;$
$\frac14-z, y+\frac14, \frac34-x;\ z+\frac14, \frac34-y, \frac14-x;$

654 $x\,y\,z;\ y, \frac12-x, z+\frac14;\ \bar{x}\,\bar{y}\,z;\ \frac12-y, x, z+\frac34;\ x+\frac12, y+\frac12, z+\frac12;$
$y+\frac12, \bar{x}, z+\frac34;\ \frac12-x, \frac12-y, z+\frac12;\ \bar{y}, x+\frac12, z+\frac14;$
$\bar{x}, y, z+\frac12;\ \bar{y}, \frac12-x, z+\frac34;\ x, \bar{y}, z+\frac12;\ y+\frac12, x, z+\frac14;$
$\frac12-x, y+\frac12, z;\ \frac12-y, \bar{x}, z+\frac14;\ x+\frac12, \frac12-y, z;\ y, x+\frac12, z+\frac34.$

V. Abschnitt.
Literaturstellen und Noten.

Die hier angefügten Literaturnachweise sind keineswegs eine erschöpfend Übersicht über die vorhandene Literatur; sie sollen vielmehr — dem praktisch Zweck der ganzen Darstellung entsprechend — bloß das Einarbeiten in d Originalliteratur erleichtern. Es sind daher besonders neuere Arbeiten bevorzug in deren Fußnoten man dann unschwer die älteren Arbeiten finden wird. Sowe es dem Verfasser möglich war, sind die neuesten Publikationen in den einzeln Gebieten bis 1. Mai 1926 mitberücksichtigt; leider stand ihm aber ein groß Teil ausländischer Zeitschriften nicht zur Verfügung.

Die Ergebnisse der in den letzten Jahren sehr zahlreich gewordenen Struktu analysen aufzunehmen, hätte den Rahmen dieser mehr auf das Methodisc abzielenden Darstellung weit überschritten; bezüglich solcher Literaturangab sei auf die bekannten Bücher von P. P. EWALD, CH. MAUGUIN, W. H. u. W. L. BRA und R. W. G. WYCKOFF verwiesen, die allerdings etwa mit dem Jahre 19 abschließen. Außerdem findet man Zusammenstellungen der erforschten Struktur bei M. C. NEUBURGER; Kristallbau und Röntgenstrahlen, Stuttgart, Encke 19 und bei K. BECKER; Verwendung der Röntgenstrahlen in der Chemie; Sammlu Vieweg 1926. Eine erschöpfende Darstellung aller bekannten Kristallstruktur besteht vorläufig noch nicht; es ist jedoch in der Zeitschrift für Kristallograp eine laufende Literaturzusammenstellung unter der Leitung von Prof. P. P. EWA geplant.

1. Literaturstellen zum I. Abschnitt.

[1] Zur eingehenderen Orientierung über die Entladungserscheinungen in verdünnt Gasen und über das Entstehen von Röntgenstrahlen sei auf folgende Darstellung verwiesen:

H. BARKHAUSEN, Elektronenröhren. Hirzel, Leipzig 1923.
L. GRAETZ, Die Elektrizität. Engelhorn, Stuttgart 1907.
P. LUDEWIG, Betrieb von Röntgenröhren mit Induktorien. Urban & Schwarz berg, 1923.
E. MARX, Handbuch der Radiologie, V. Band. Akad. Verlagsges., 1919.
G. MIE, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Enke, 1910. Abschn.
R. POHL, Physik der Röntgenstrahlen. Vieweg, 1912.
A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. Vieweg, 1924. Kapitel 1.
H. STARKE, Experimentelle Elektrizitätslehre. Teubner, 1910. Abschnitt 14.

[2] Darstellungen der Atomtheorie und der Quantentheorie des Atombaues sind finden:

H. A. KRAMERS und H. HOLST, The atom etc. Gyldendal, Kopenhagen 19
N. BOHR, Abhandlungen über Atombau. Vieweg, 1921.
N. BOHR, Über den Bau der Atome. Springer, 1925.
N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau. Vieweg, 1922.
M. BORN, Atommechanik. Springer, 1925.
A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. Vieweg, 1924.

[3] Theorie der Entstehung der charakteristischen Röntgenserien:
W. KOSSEL, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1914, p. 899, 953, und 1916, p. 339.
H. G. J. MOSELEY, Phil. Mag. **26**, 1024 (1913); **27**, 703 (1914).
M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Springer, 1924. Kapitel 6.
A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. 4. Kapitel.

[4] Röntgenbremsspektrum:
H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 (1923).
H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. **69**, 548 (1922); dort auch Literatur über ältere Messungen von E. WAGNER und anderen.
M. SIEGBAHN, Spektroskopie. Kapitel 7.
A. SOMMERFELD, Atombau. Kapitel 1.
G. WENTZEL, Ztschr. f. Phys. **27**, 257 (1924).

[5] Darstellungen der Induktionsgesetze findet man in allen Lehrbüchern der Elektrizität, z. B.:
G. MIE und W. GRAETZ, unter 1. zitiert.
Besonders ausführlich bei:
M. ABRAHAM, Theorie der Elektrizität. Teubner, 1912.

[6] Unterbrecher:
P. LUDEWIG, zitiert unter 1. Kapitel 4.
A. WEHNELT, Ann. d. Phys. **68**, 233 (1899).

[7] D. L. WEBSTER und H. CLARK, Phys. Rev. **9**, 571 (1917).
D. L. WEBSTER, Phys. Rev. **7**, 403, 599 (1916).
B. A. WOOTEN, Phys. Rev. **13**, 71 (1919).
UNNEWEHR, Phys. Rev. **22**, 529 (1923).
G. KETTMANN, Ztschr. f. Phys. **18**, 359 (1923).
H. STUMPEN, Ztschr. f. Phys. **36**, 1 (1926).
Neben der im Text angegebenen WEBSTER-CLARKschen Formel, die an der K-Serie des Rh erhalten wurde, wird neuerdings (KETTMANN-STUMPEN) für kleine Werte von $(V - V_0)$ die Gleichung $J = \text{const.}\,(V^2 - V_0^2)$ in den Vordergrund gestellt, während für große V die Intensität konstant wird.

[8] Transformatoren:
E. ARNOLD und J. L. LA COUR, Die Transformatoren. Springer, 1910.
G. BENISCHKE, Die Transformatoren. Vieweg, 1924.
H. KYSER, Kraftübertragung. 1. Band. Springer, 1923.
F. F. MARTENS, Elektrotechnik. Vieweg, Sammlung Die Wissensch., 46 und 55.
M. SCHENKEL, Elektrotechnik. Weber, Leipzig 1924.
E. SCHULZ, Die elektrischen Maschinen. Jänecke, Leipzig 1921.
M. VIDMAR, Die Transformatoren. Springer, 1924.

[9] Gleichrichter und Ventilrohre:
ALBERS-SCHÖNBERG, Röntgentechnik. Gräfe & Sillem, Hamburg 1913.
A. ROSENTHAL, Röntgentechnik. Barth, Leipzig 1925.

[10] Technische Röntgenrohre:
A. DAUVILLIER, La technique des rayons X. Blanchard, Paris 1925.
A. ROSENTHAL, Röntgentechnik. Barth, Leipzig 1925.

[11] Hochvakuum:
K. BECKER und F. EBERT, Metallröntgenröhren. Vieweg, 1925; p. 31—35.
L. DUNOJER, La technique du vide. A. Blanchard, Paris 1924.
S. DUSHMAN, High vacuum. Schenectady, 1922. Auch deutsche Übersetzung.
A. GOETZ, Physik und Technik des Hochvakuums. Vieweg, 1922.
M. SIEGBAHN, Röntgenspektroskopie. Springer, 1924; p. 82—84.
H. STINTZING, Phys. Ztschr. **23**, 463 (1922).
A. SCHLEEDE, Hochvakuumtechnik im Handbuch von TIEDE-RICHTER.
Über Hochvakuumpumpen speziell ist eine [illegible] Zusammenstellung von GAEDE erschienen: Ztschr. f. techn. [illegible] 1, [illegible] (1923).
Hinweis auf Originalarbeiten bei A. GOETZ, l. c., p. 138.

[12] Offene Ionenrohre:
A. SCHLEEDE, Strukturanalyse im Handbuch von TIEDE-RICHTER.
K. BECKER und H. EBERT, Metallr[illegible]. V[illegible], 1925.
A. DAUVILLIER, La technique des [illegible], Paris 1925.
M. SIEGBAHN, Röntgenspektroskopie. Springer, 1924; S. 31ff.
M. MÜLLER, Ztschr. f. Phys. **28**, 146; **30**, 340 (1924).
W. SEITZ, Ztschr. f. Phys. **10**, 830 (1909).
H. SEEMANN, Ann. d. Phys. **53**, 484 (1917).

[13] Offene Elektronenrohre:

K. Becker und H. Ebert, l. c.
A. Dauvillier, l. c.
M. Siegbahn, l. c.; A. Schleede, l. c.

Es sei hier noch auf eine merkwürdige Erscheinung aufmerksam gemacht, die bei der Verwendung gläserner oder quarzerner Elektronenrohre bisweilen auftritt. Bei besonders guter Entgasung des Rohres, geht auch bei stark geheitztem Kathodenglühdraht unter Anwendung beträchtlicher Spannungen kein Strom durch die Röhre. Dieser Zustand — man nennt ihn „Pseudovakuum" — hat seine Ursache wahrscheinlich in Wandladungen, die es verhindern, daß die Kathodenstrahlen auf die Antikathode gelangen können (P. Knipping; Die Nat. **21**, 756 (1923)].

2. Literaturstellen und Noten zum II., III. und IV. Abschnitt.

[1] J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. II. Aufl. p. 321ff. auch Sommerfeld l. c. p. 33f.

[2] Barkla und Ayres, Phil. Mag. **21**, 275 (1911).
Barkla, Phil. Mag. **7**, 543 (1904).
J. A. Crowther, Proc. Roy. Soc. **85**, 29 (1911); **86**, 478 (1912); Proc. Cambr. Soc. **16**, 177, 365 (1911).
E. A. Owen, Proc. Cambr. Soc. **16**, 161 (1911).
T. Aurèn, Phil. Mag. **37**, 165 (1919).
C. W. Hewlett, Phys. Rev. **17**, 284 (1921); **20**, 688 (1922).
G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **20**, 405 (1922); **23**, 128, 290 (1924).
G. E. M. Jauncey und H. Stauss, Phys. Rev. **23**, 762 (1924).
A. Olson, Dershem und Storch, Phys. Rev. **21**, 30 (1923).
G. A. Schott, Phys. Rev. **23**, 119 (1924).
J. Maizlish, Phys. Rev. **23**, 762 (1924).
W. Bothe, Ztschr. f. Physik **34**, 819 (1925).
A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483 (1923).
K. Forsterling, Phys. Ztschr. **25**, 313 (1924).
O. Halpern, Ztschr. f. Phys. **30**, 153 (1924).
M. v. Laue und H. Mark, B. d. Preuß. Ak. April 1926.

[3] D. L. Webster, Phil. Mag. **25**, 234 (1913).
C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 325 (1914).
P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809 (1915).

Um zu zeigen, wie die Rechnung aussieht, sei nach Debye die Streuung an einer Elektronengruppe berechnet.

Die Elektronengruppe, deren Streuung berechnet werden soll, bestehe aus p-Elektronen, welche konstante Abstände voneinander besitzen und behalten mögen; als vereinfachende Voraussetzungen, welche wohl meist physikalisch berechtigt sein dürften, führen wir ein:

a) Alle p-Elektronen können als frei betrachtet werden.

b) Alle p-Elektronen können als ruhend betrachtet werden.

Die einfallende Strahlung sei zunächst als linearpolarisierte ebene Welle von der Frequenz ω angenommen; sie pflanze sich fort in der positiven x-Richtung eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, in welchem die Lagen der p-Elektronen durch Angabe ihrer Einzelkoordinaten x_n, y_n, z_n bestimmt sein mögen; die elektrische Kraft der Welle hat dann nur in der z-Richtung eine von Null verschiedene Komponente $\mathfrak{E}_z$, ihre Amplitude sei E; es ist dann (vgl. die Ausführungen auf S. 299 sowie [62]).

$$\mathfrak{E}_x = 0\,,$$

$$\mathfrak{E}_y = 0\,, \qquad\qquad k = \frac{\omega}{c}\,,$$

$$\mathfrak{E}_z = E \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-ikz}\,, \qquad c = \text{Vakuumlichtgeschwindigkeit}.$$

Durch diese auffallende Welle wird jedes der p-Elektronen zum Mitschwingen angeregt werden und das Zentrum einer sekundären Kugelwelle sein; wir haben dann die von den einzelnen Elektronen ausgehenden sekundären Kugelwellen zu addieren unter Berücksichtigung der zwischen ihnen vorkommenden Phasenbeziehungen, welche durch die Lagenkoordinaten der Elektronen bestimmt werden.

Am besten teilt man sich die Aufgabe in zwei Teile:

1. Welche sekundäre Welle sendet das n te Elektron aus?

Um das zu wissen, muß man den Bewegungszustand dieses Elektrons kennen, dann kann man mit Hilfe der klassischen Elektrodynamik sofort das von ihm ausgestrahlte Feld berechnen. Also

a) Bewegungszustand des n ten Elektrons.

Seine Koordinaten in der Ruhelage vor der Störung waren x_n, y_n, z_n; infolge der Einwirkung der auffallenden Welle werden sich diese nun ändern und zwar um Größen ξ_n, η_n, ζ_n, welche im allgemeinen von der Zeit abhängig sein werden; ξ_n und η_n werden Null sein, da ja in der x- und y-Richtung keine Kräfte wirken ($\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{E}_y = 0$), während sich ζ_n aus der Gleichung

Masse $\times$ Beschleunigung = Kraft

$$m \cdot \frac{d^2 \zeta_n}{d t^2} = e \cdot \mathfrak{E}_z = e \cdot E \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{-ikx_n}$$

berechnet zu

$$\zeta_n = \frac{e}{m \omega^2} \cdot \mathfrak{E}_z ,$$

$$\left.\begin{array}{l} m = \text{Masse} \\ e = \text{Ladung} \end{array}\right\} \text{ des Elektrons.}$$

Die Bewegung des n ten Elektrons ist also gegeben durch seine Koordinaten

$$\begin{aligned} x_n &= x_n , \\ y &= y_n , \\ z &= z_n + \frac{e}{m \omega^2} \cdot E e^{-ikx_n} \cdot e^{i\omega t} \end{aligned}$$

als Funktionen der Zeit.

b) Welche Welle sendet ein so bewegtes Elektron in die Richtung, deren Richtungskosinus $\alpha \beta \gamma$ sind?

Die klassische Elektrodynamik gibt darauf die Antwort: (vgl. z. B. M. ABRAHAM; Theorie d. Elektr. Band II)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= -\alpha \gamma \frac{e^2}{m c^2} E \cdot \frac{1}{R} \cdot e^{i(\omega t - kR)} \cdot e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]} , \\ \mathfrak{E}_y &= -\beta \gamma \frac{e^2}{m c^2} E \cdot \frac{1}{R} \cdot e^{i(\omega t - kR)} \cdot e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]} , \\ \mathfrak{E}_z &= (1 - \gamma^2) \frac{e^2}{m c^2} E \cdot \frac{1}{R} \cdot e^{i(\omega t - kR)} \cdot e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]} . \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

R ist hierbei die Entfernung des Beobachtungspunktes von dem n ten Elektron; sie soll sehr groß sein gegen die Schwingungsamplitude des Elektrons.

Antwort auf 1: Die elektrische Feldstärke, die das n te Elektron im Abstand R in der Richtung $\alpha \beta \gamma$ erreicht, ist durch die Komponenten (1) gegeben.

2. Welche Feldstärke erzeugen alle p-Elektronen zusammen im Punkte P mit dem Abstand R in der Richtung $\alpha \beta \gamma$? Hierzu haben wir die Komponenten der Einzelelektronen einfach zu addieren:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= \sum_1^p \mathfrak{E}_x^{(p)} = -\alpha\gamma \frac{e^2}{m c^2} E \cdot \frac{e^{i(\omega t - kR)}}{R} \sum_1^p e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]}\,, \\
\mathfrak{E}_y &= \sum_1^p \mathfrak{E}_y^{(p)} = -\beta\gamma \frac{e^2}{m c^2} E \cdot \frac{e^{i(\omega t - kR)}}{R} \sum_1^p e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]}\,, \\
\mathfrak{E}_z &= \sum_1^p \mathfrak{E}_z^{(p)} = (1-\gamma^2) \frac{e^2}{m c^2} E \cdot \frac{e^{i(\omega t - kR)}}{R} \sum_1^p e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]}\,.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Summen Σ sind über alle Elektronen zu erstrecken.

Das, was im Experiment gemessen wird, ist aber nicht die Feldstärke, sondern die Intensität, d. h. die pro Sekunde auf den Quadratzentimeter fallende Energie; sie ist proportional dem Quadrat der Feldstärke

$$J \sim |\mathfrak{E}|^2 = |\mathfrak{E}_x|^2 + |\mathfrak{E}_y|^2 + |\mathfrak{E}_z|^2 \;.$$

Auf diese Art erhält man aus (2)

$$|\mathfrak{E}|^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{E^2}{R^2} \{\alpha^2\gamma^2 + \beta^2\gamma^2 + (1-\gamma^2)^2\} \Big| \sum_1^p e^{ik[(\alpha-1)x_n + \beta y_n + \gamma z_n]} \Big| \;.$$

Dies läßt sich umformen in:

$$|\mathfrak{E}|^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{E^2}{R^2} (1-\gamma^2) \sum_1^p \sum_1^p e^{ik[(\alpha-1)(x_n - x_m) + \beta(y_n - y_m) + \gamma(z_n - z_m)]} \;. \quad (3)$$

In (3) kommt eine doppelte Summe vor, welche beide Male über alle p-Elektronen zu erstrecken ist; sie enthält im Exponenten die Differenzen $(x_n - x_m)$, das sind die gegenseitigen Entfernungen jedes Elektrons von jedem anderen. Diese Entfernungen sind es aber, welche die Gangunterschiede der sekundären Wellen zur Folge haben; sie stehen daher in dem die Phase bestimmenden Exponenten der e-Potenz.

Der Ausdruck (3) bezieht sich auf eine linearpolarisierte ebene Welle, welche nur in der z-Richtung eine von Null verschiedene Komponente der Feldstärke hatte; nimmt man an, daß

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_z = 0 \;, \qquad \mathfrak{E}_y = E \cdot e^{i\omega t} e^{-iky} \;,$$

so tritt nur an Stelle von $(1-\gamma^2)$ der Faktor $(1-\beta^2)$. Für den tatsächlich vorkommenden Fall einer unpolarisierten Welle erhält man durch Mittelung für $|\mathfrak{E}|^2$

$$|\mathfrak{E}|^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{E^2}{R^2} \frac{(1+\alpha^2)}{2} \sum \sum e^{ik[(\alpha-1)(x_n - x_m) + \beta(y_n - y_m) + \gamma(z_n - z_m)]} \;.$$

Berücksichtigt man noch, daß E^2 der Intensität der einfallenden Welle proportional ist, so erhält man für das Verhältnis v der in dem großen Abstand R mit den Richtungskosinus $\alpha\,\beta\,\gamma$ beobachtbaren Intensität zur auffallenden Intensität:

$$v = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1+\alpha^2}{2} \frac{1}{R^2} \sum \sum e^{ik[(\alpha-1)(x_n - x_m) + \beta(y_n - y_m) + \gamma(z_n - z_m)]} \;. \quad (4)$$

(4) liefert die Antwort auf die Frage 2.

Hierbei sind die Koordinaten x_n, y_n, z_n des $n$ten Elektrons ganz bestimmte Größen; die Formel (4) gilt also für ein einziges Elektronensystem mit p-Elektronen, also für ein einziges Atom, dessen Lage durch die Angabe aller x_n, y_n, z_n völlig im Raume festgelegt ist.

In Wirklichkeit beobachtet man aber niemals die von einem einzigen Atom gestreute Strahlung, sondern immer die von einer großen Zahl N gestreute Intensität. Hierbei hat jedes einzelne Atom irgendeine feste Lage im Raum, und in dem ganzen bestrahlten Körper werden alle möglichen Orientierungen der Atome gleich häufig vorkommen.

Dieser Tatsache hat man in der Rechnung noch gerecht zu werden: Man geht aus von der Intensität, die ein einzelnes Atom in eine bestimmte Richtung $\alpha \beta \gamma$ bei festgehaltener Atomorientierung strahlt (Formel 4), läßt dann das Atom alle möglichen Lagen annehmen und mittelt über alle hierbei in die festgehaltene Beobachtungsrichtung $\alpha \beta \gamma$ gelangenden Intensitäten. Hierdurch erhält man den Mittelwert der von einem Atom mit Rücksicht auf alle möglichen Orientierungen desselben gestreuten Intensität. Diesen Mittelwert multipliziert man nachher mit N und erhält dann die von N beliebig orientierten Atomen nach $\alpha \beta \gamma$ gestreute Strahlung.

Die Mittelung über (4) geschieht am besten, indem man ein einzelnes Glied der Doppelsumme betrachtet und mit Rücksicht auf den Bau des Exponenten der e-Potenz zwei Vektoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ einführt, so daß

$(\alpha - 1)$, β, γ die Komponenten von $\mathfrak{A}$,

$(x_n - x_m)$, $(y_n - y_m)$, $(z_n - z_m)$ die Komponenten von $\mathfrak{B}$ sind.

Dann ist der Exponent das skalare Produkt $(\mathfrak{A}\,\mathfrak{B})$, d. h. die Projektion des Abstandes des $n$ten Elektrons vom $m$ten Elektron auf die Beobachtungs- und Einfallsrichtung; d. h. aber nichts anderes als der Atomunterschied der von dem $n$ten und $m$ten Elektron ausgehenden Kugelwellen. Orientiert man nun das Atom nach allen möglichen Richtungen, dann nimmt jeder mit ihm fest verbundene Pfeil alle Richtungen im Raume gleich oft an. Ein solcher Pfeil ist aber der Vektor $\mathfrak{B}$, denn dieser weist vom $m$ten Elektron zum $n$ten, ist also mit dem Atome fest verbunden, während der Vektor $\mathfrak{A}$ durch die Richtung des einfallenden Strahles und durch die Beobachtungsrichtung bestimmt ist; er bleibt bei der Drehung des Atomes fest nach Richtung und Größe. Schreibt man

$$(\mathfrak{A}\,\mathfrak{B}) = A B \cos \Theta,$$

wobei Θ den Winkel zwischen den beiden Vektoren bedeutet, dann hat man den Ausdruck

$$e^{i k A B \cos \Theta}$$

über alle möglichen Θ-Werte zu mitteln, d. h. man hat ihn mit dem Element $d\Omega$ des räumlichen Winkels zu multiplizieren, über alle $d\Omega$ zu integrieren und durch 4π zu dividieren. Also

$$\frac{1}{4\pi} \int e^{i k A B \cos \Theta}\, d\,\Omega$$

zu bilden; das gibt

$$= \frac{1}{2} \int_0^\pi e^{i k A B \cos \vartheta} \sin \Theta\, d\,\Theta = \frac{\sin (k A B)}{k A B}.$$

Nun ist aber

$$A^2 = (\alpha - 1)^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2},$$

wenn ϑ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Beobachtungsrichtung ist (ϑ ist also hier der doppelte Bragg sche Glanzwinkel), so daß

$$A = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}\,.$$

B ist der Abstand des $n$ten vom $m$ten Elektron; nennen wir ihn s_{mn}, so geht (4) über in

$$\bar{v} = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \frac{1}{R^2} \sum_1^p \sum_1^p \frac{\sin 2k s_{nm} \sin \frac{\vartheta}{2}}{2k s_{nm} \sin \frac{\vartheta}{2}}. \tag{5}$$

Wenn im ganzen N-Atome bestrahlt werden, deren jedes p-Elektronen enthält, welche die festen Abstände s_{mn} voneinander haben, so beobachtet man in der Richtung ϑ vom Primärstrahl eine Intensität

$$J = N \cdot \bar{v} \cdot$$

$$= \frac{N e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{1}{R^2} \sum_1^p \sum_1^p \frac{\sin \left(2k s_{mn} \sin \frac{\vartheta}{2}\right)}{2k s_{mn} \sin \frac{\vartheta}{2}}. \tag{6}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck (6) mit der Gleichung (1) des Textes, so sehen wir, daß hier nur die Doppelsumme als Faktor hinzutritt.

Wenn die Elektronen nicht unabhängig voneinander beugen, ist also die unter ϑ gestreute Intensität J_ϑ noch mit einem Faktor S zu multiplizieren, der eine Doppelsumme darstellt und die „innere Interferenz“ des Atoms enthält; er hängt ab von der Wellenlänge λ, von dem Ablenkungswinkel ϑ und von der Konstruktion des Atoms (s_{mn}):

$$J_s = N \cdot J_\vartheta \cdot F(\lambda, \vartheta, s_{mn}).$$

Der Faktor F hat zur Folge, daß die Intensitäten mit wachsendem ϑ (bis zu $\vartheta = 90^0$) viel rascher abnehmen, als sie es bei unabhängigen Elektronen tun würden.

Bei all diesen Rechnungen ist stets vorausgesetzt, daß man auch noch im Inneren des Atoms auf den Vorgang der Zerstreuung die klassische Elektrodynamik anwenden darf.

[4] GLOCKER und KAUPP haben [Ann. d. Phys. **64**, 541 (1921)] ein Modell gerechnet, welches mehrere in komplanaren Ringen umlaufende Elektronen enthält; die Beugungsfunktion ist bei zwei Ringen z. B.

$$F = \frac{e^4 \cdot N (1 + \cos^2 \vartheta)}{2 m^2 c^4 r^2} \left\{ p_1 \sum_0^{p_1 - 1} \frac{\sin \xi_1}{\xi_1} + p_2 \sum_0^{p_2 - 1} \frac{\sin \xi_2}{\xi_2} + 2 \sum_0^{p_1 - 1} \sum_0^{p_2 - 1} \frac{\sin \xi_{12}}{\xi_{12}} \right\}.$$

Hierin bedeuten p_1 und p_2 die Elektronenzahlen der beiden Ringe; während

$$\xi_1 = 4 k a_1 \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \frac{n\pi}{p} \quad \begin{cases} a_1 = \text{Radius des einen Ringes}, \\ k = \frac{2\pi}{\lambda}, \end{cases}$$

$$\xi_2 = 4 k a_2 \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \frac{n\pi}{p} \quad \begin{cases} a_2 = \text{Radius des anderen Ringes}, \\ k = \frac{2\pi}{\lambda}, \end{cases}$$

$$\xi_{12} = 2 k \alpha_1 \sin \frac{\vartheta}{2} \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2 + 1 - 2 \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cos 2\pi \left(\frac{n}{p_1} - \frac{n'}{p_2} - \frac{\varphi}{2\pi}\right)}$$

φ = Winkel zwischen den entsprechenden Elektronen der beider Ringe.

Die Bewegung der Elektronen im Atom ist dabei vernachlässigt. Berücksichtigt man sie, dann erhält man [JAMADA, Science reports, Tokio; **10**, 423 (1921)] für die von einem Atom mit einem Elektron von der Frequenz $\frac{\omega}{2\pi}$ zerstreute Strahlung:

$$E\Big[J_0(kA)\cos\Big\{\nu\Big(t-\frac{R}{c}\Big)\Big\}$$
$$+J_1(kA)\sin\Big\{(\nu-\omega)\Big(t-\frac{R}{c}\Big)-\varepsilon\Big\}+J_1(\varkappa A)\sin\Big\{(\nu+\omega)\Big(t-\frac{R}{c}\Big)+\varepsilon\Big\}$$
$$-J_2(kA)\cos\Big\{(\nu-2\omega)\Big(t-\frac{R}{c}\Big)-2\varepsilon\Big\}-J_2(\varkappa A)\cos\Big\{(\nu+2\omega)\Big(t-\frac{R}{c}\Big)+2\varepsilon\Big\}$$
$$+\cdots\cdots-\cdots\cdots\Big].$$

R ist der Abstand vom strahlenden Atom zum Beobachter; er muß groß sein gegen die Dimensionen des Atoms;

$$A = 2\sin\frac{\vartheta}{2}\,\varrho\sin\varphi\,,$$

hierin bedeutet ϱ den Radius der Bahn, ϑ den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Beobachtungsrichtung, φ den Winkel der Bahn gegen eine feste Ebene; ε ist die Phase des Umlaufes des Elektrons

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}\,.$$

Die $J(kA)$ sind die BESSELschen Zylinderfunktionen. Die gestreute Strahlung enthält also außer der Primärfrequenz auch „Kombinationstöne", sowie eine auf einer rotierenden Scheibe befestigte, tönende Stimmgabel neben ihrem Grundton noch Kombinationstöne ($\nu \pm n\,\omega$) aussendet.

Weitere Literatur über diese Frage:

P. DEBYE und P. SCHERRER, Phys. Ztschr. **19**, 474 (1918).
G. A. SCHOTT, Proc. Roy. Soc. **96**, 395 (1920).
W. GORDON und H. KALLMANN, Ann. d. Phys. **70**, 121 (1923).
H. A. KRAMERS und W. HEISENBERG, Ztschr. f. Phys. **31**, 681 (1925).
Ferner A. H. COMPTON, Washington U. Stud. **8**, 99 (1921), von welchem die im Text befindliche Formel (3) stammt, sowie besonders D. R. HARTREE, Phil. Mag. **46**, 1091 (1923); **50**, 289 (1925).

[5] Die Literatur über Zerstreuung und Absorption von Röntgenstrahlen findet man in dem ganz ausgezeichneten Artikel von W. BOTHE, Handbuch der Physik Bd. 23, SPRINGER (1926) [illegible]t.
A. H. COMPTON, Phil. Mag. **41**, [illegible].
A. H. COMPTON, Phys. Rev. **18**, 96 (1921).
A. H. COMPTON, Phys. Rev. **14**, 20 (1919).
G. A. SCHOTT, Proc. Roy. Soc. **96**, 695 (1920).

Man muß bei diesen Rechnungen ebenfalls Annahmen über die Form der beugenden Elektronen machen; Kugelform führt hierbei auf Funktionen vom Typus $\frac{\sin\xi}{\xi}$; Ringform auf Besselfunktionen.

[6] Im I. Abschnitt wurde der gesamte Energiestrom S, welchen ein mit der Beschleunigung $\dot{\mathfrak{v}}$ bewegtes Elektron erregt, in Gleichung (5) auf Seite 11 dargestellt durch

$$S = \frac{2}{3}\,\frac{e^2\,\dot{\mathfrak{v}}^2}{c^3}\,. \qquad (6,1)$$

Um diejenige Intensität zu erhalten, welche ein von darüber hinstreichenden Wellen angeregtes Elektron aussendet, haben wir für $\mathfrak{v}$ diejenige spezielle Beschleunigung einzusetzen, welche das Elektron unter dem Einfluß der Primärwelle annimmt. Wenn die Feldstärke der Primärwelle $\mathfrak{E}$ ist, dann gilt für die Beschleunigung des Elektrons

$$\dot{\mathfrak{v}} \cdot m = -e \cdot \mathfrak{E} . \qquad (6, 2)$$

Setzt man dies in (6, 1) ein, so erhalten wir die gesamte gestreute Energie als Funktion der primären Feldstärke $\mathfrak{E}$

$$S = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^3} \cdot \mathfrak{E}^2 . \qquad (6, 3)$$

Die Primärstrahlenergie, welche pro Sekunde auf die Flächeneinheit des Streustrahlers fällt, ist aber ebenfalls eine Funktion von $\mathfrak{E}$.

$$J_0 = \frac{c}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 , \qquad (6, 4)$$

so daß man für das Verhältnis $S : J_0$ den Wert

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} = 6{,}63 \cdot 10^{-25} \text{ erg}$$

erhält; dies ist die Energie, welche ein Elektron dem Primärstrahl von 1 qcm Querschnitt durch Zerstreuung entzieht.

[7] C. W. Hewlett, Phys. Rev. **17**, 284 (1921).
F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13 (1921); **27**, 1 (1926).
A. W. Hull und M. Rice, Phys. Rev. **8**, 836 (1916).
W. Duane, Proc. Nat. Acad. März (1922).
M. Ishino, Phil. Mag. **33**, 140 (1917).
W. H. Bragg und Peirce, Phil. Mag. **28**, 626 (1914).
W. Duane und K. Hunt, Phys. Rev. **6**, 166 (1915).
Barkla und Collier, Phil. Mag. **29**, 995 (1912).
R. Glocker, Phys. Ztschr. **19**, 66 (1918).
E. A. Owen, Proc. Roy. Soc. **94**, 339, 522 (1918).
M. Siegbahn und K. A. Wingiiard, Phys. Ztschr. **21**, 83 (1920).
K. A. Wingiiard, Ztschr. f. Phys. **8**, 365 (1922).
H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836 (1923).
L. de Broglie, C. R. **173**, 1456 (1921); Journ. d. Phys. **3**, 33 (1922).
W. Bothe, Phys. Ztschr. **26**, 410 (1925).
Barkla, Phil. Trans. **217**, 315 (1918).
H. A. Compton, Nat. Res. Council; Bul. **20**, 37 (1922).
M. Blau und K. Altenburger, Ztschr. f. Phys. **25**, 200 (1923).
F. W. Warburton und K. F. Richtmyer, Phys. Rev. **23**, 291 (1924).

Richtmeyer gibt für die Konstanten K in den Gleichungen

$$\frac{\mu_K}{\varrho} = K_K \lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho} ; \qquad \frac{\mu_L}{\varrho} = K_L \lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho}$$

die Werte:

Mo (42)	Ag (47)	Sn (50)	W (74)	Au (79)	Pb (82)
K_K = 375	545	595	1870	2230	2570
K_L = 50	70	90	330	395	476
$\frac{K_K}{K_L}$ = 7,5	7,8	6,6	5,65	5,65	5,40

K_K gilt für $\lambda < \lambda_K$, $\quad K_L$ für $\lambda > \lambda_K$.

[8] Die fundamentale Arbeit von A. H. Compton über die Existenz des Comptoneffektes erschien im: Phys. Rev. **21**, 207, 483 (1923) ferner
A. H. Compton, Bull. Nat. Res. Conneil **4** (1922).
P. Debye, Phys. Ztschr. **24**, 161 (1923).

P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. **9**, 246 (1923).
A. H. Compton, Phil. Mag. **46**, 897 (1923).
A. H. Compton und Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. **10**, 370 (1924).
Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. **11**, 123 (1925).
A. H. Compton, Phys. Rev. **24**, 168 (1924).
L. de Broglie, C. R. **179**, 11 (1924).
P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. **9**, 304 (1923).
J. A. Becker, Phys. Rev. **23**, 763 (1924).
P. A. Ross, Phys. Rev. **23**, 662 (1924).
A. H. Compton und Y. H. Woo, Phys. Rev. **23**, 763 (1924).
A. H. Compton und A. W. Simon, Phys. Rev. **25**, 107 (1925).
A. H. Compton und A. W. Simon, Phys. Rev. **25**, 306 (1925).
P. A. Ross, Phys. Rev. **25**, 235 (1925).
Y. H. Woo, Phys. Rev. **25**, 444 (1925).
D. L. Webster und P. A. Ross, Phys. Rev. **25**, 714 (1925).
Bergen Davis, Phys. Rev. **25**, 737 (1925).
K. Försterling, Phys. Ztschr. **25**, 313 (1924).
O. Halpern, Ztschr. f. Phys. **30**, 153 (1924).
C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1 (1923).
N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, Phil. Mag. **47**, 785 (1924); Ztschr. f. Phys. **24**, 69 (1924).
W. Bothe, Ztschr. f. Phys. **16**, 319 und **20**, 237 (1923).
L. de Broglie, Ann. de Phys. **3**, 22 (1925).
A. H. Compton und J. C. Hubbard, Phys. Rev. **23**, 439 (1924).
W. Bothe und H. Geiger, Ztschr. f. Phys. **26**, 44; die Naturwissensch. **13**, 440 (1925).
W. Bothe und H. Geiger, Ztschr. f. Phys. **32**, 639 (1925).
H. Kallmann und H. Mark, Die Naturwissensch. **13**, 1012 (1925); Ztschr. f. Phys. **36**, 120 (1926).
H. Mark, Die Naturwissensch. **13**, 494 (1925).
W. Duane und Mitarbeiter, Proc. Nat. Acad. **10** (1924) und **11** (1925).
A. H. Compton und W. A. Simon, Phys. Rev. **26**, 289 (1925).
K. S. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **25**, 235 (1925).
K. S. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **26**, 300 (1925).
K. S. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **25**, 235 (1925 und **26**, 300 (1925) und andere mehr.

[9] W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. A **88**, 428 (1913).
W. L. Bragg, Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 43 (1913).
M. v. Laue, Enzyklopädie der math.-exakt. Naturw. Artikel „Wellenoptik".
P. P. Ewald, Phys. Ztschr. **14**, 465 (1913).
P. P. Ewald, Phys. Ztschr. **14**, 1038 (1913).
M. v. Laue, Phys. Ztschr. **14**, 421 (1913).
G. Wulff, Phys. Ztschr. **14**, 217 (1913).
T. Terrada, Proc. Nat. Phys. Soc. Tokio **7**, 60 (1913).

[10] Sehr bald nach der Laueschen Entdeckung hat bereits C. G. Darwin (Phil. Mag. **27**, 315 (1914)) eine weitgehende Vertiefung der theoretischen Behandlung unternommen, eine „Dispersionstheorie" hat P. P. Ewald geschaffen.
P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519 (1918).
P. P. Ewald, Phys. Ztschr. **21**, 617 (1920); **26**, 29 (1925).
P. P. Ewald, Ztschr. f. Phys. **2**, 332 (1920); **30**, 1 (1924).
C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315, 675 (1914); **43**, 800 (1922).
Ferner: Literatur bis 1. 1. 1924 bei M. Siegbahn, Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Springer, 1924. Weitere Literatur über Brechung der Röntgenstrahlen:
M. Siegbahn, C. R. **174**, 745 (1922).
Bergen Davis und H. M. Terril, Proc. Nat. Acad. **8**, 357 (1922)
Bergen Davis und R. v. Nardroff, Proc. Nat. Acad. **10**, 60, 384 (1924).
R. v. Nardroff, Phys. Rev. **24**, 143 (1924).
C. C. Hatley, Phys. Rev. **24**, 486 (1924). Brechungsindex von $CaCO_3$ für Mo-K-Strahlung. Totalreflexion.
A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1125 (1923).
M. Siegbahn, Fysisk Tid. **21**, 170 (1923).
H. E. Stauss, Nature **114**, 88 (1924).
J. Waller, Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. Uppsala 1925.
A. Larsson, Ztschr. f. Phys. **35**, 401 (1925); Brechung in Glimmer.
A. Larsson, M. Siegbahn, J. Waller, Phys. Rev. **25**, 235 (1925).
B. Davis und C. M. Slack, Phys. Rev. **25**, 881 (1925; Brechung in einem Cu-Prisma.
R. Nardroff, Phys. Rev. **24**, 143 (1925); Brechung in Pyrit.

E. O. HULBURT, Phys. Rev. **23**, 106 (1924); Theorie der Brechung.
P. P. EWALD, Ztschr. f. Phys. **30**, 1 (1924); Diskussion der Versuche von B. DAVIS
B. DAVIS und R. NARDROFF, Phys. Rev. **23**, 29 (1924); Brechung von MoK in Pyrit
M. SIEGBAHN, Journ. d. Phys. et Rad. VI. 228 (1925); Anomale Dispersion.
H. MARK und L. SZILARD, Ztschr. f. Phys. **33**, 688 (1921); Anomale Dispersion.
W. EHRENBERG und H. MARK, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. (1926); Anomal Dispersion.
G. MIE, Ztschr. f. Phys. **15**, 56; **18**, 105 (1923); Resonanzreflexion.
W. DUANE, Mehrere Arbeiten im Journ. of Optical Soc. und in den Proc. of Nat Acad., deren Ergebnisse jedoch zum Teil wieder zurückgenommen wurden. Hierzu
B. WALTER, Ztschr. f. Phys. **20**, 257 (1923).
H. KULENKAMPFF, Phys. Ztschr. **26**, 657 (1925).
W. KOSSEL, Ztschr. f. Phys. **23**, 278 (1924).
H. SEEMANN, Ztschr. f. Phys. **35**, 732 (1926).
F. WOLFERS, C. r. **176**, 1385 (1923); **177**, 32 (1923); Totalreflexion.
A. H. COMPTON und DOAN, Am. Phys. Soc. **1**, 6 (1925); Beugung am Strichgitte
J. THIBAUD, C. r. **183**, 55 (1926): Beugung und Parallelisierung am Strichgitte J. THIBAUD erhielt bei seinen schönen Versuchen äußerst scharfe Linien.
W. EHRENBERG und H. MARK, Die Nat. **15**, 322 (1926); Natürliche Breite der Linie
E. HJALMAR, Ann. d. Phys. **79**, 550 (1926). Präzisisonsmessungen über anomal Dispersion.

[11] C. G. BARKLA, Phil. Mag. **25**, 296 (1913).
[12] M. SIEGBAHN, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **18**, 278 (1916).
[13] H. G. H. MOSELEY, Phil. Mag. **26**, 1024 (1913); **27**, 703 (1914).
[14] Hervorragende zusammenfassende Darstellungen der Röntgenspektren findet man be
M. SIEGBAHN, Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Springer, 1924.
A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien. Vieweg, 1924.
M. DE BROGLIE, Les rayons X; Blanchard. Paris 1922.
E. WAGNER, Jahrb. f. Radioakt. und Elektronik **16**, 303 (1919).
M. SIEGBAHN, The spectroskopy of X-rays; Oxf. Press 1925.
[15] Über die Entdeckung und Eigenschaften des Hafniums:
G. v. HEVESY, Kgl. Danske Selskab. Math. fys. **6**, 7 (1925).
Über die Elemente 43 und 75: W. NODDACK, J. TACKE, O. BERG, Naturw. **1** 567 (1925).
[16] G. WENTZEL, Ann. d. Phys. **66**, 437 (1921).
G. WENTZEL, Ztschr. f. Phys. **31**, 445 (1925).
G. WENTZEL, Ann. d. Phys. **73**, 647 (1924).
A. DAUVILLIER, C. r. **177**, 167 (1923).
E. BÄCKLIN, Ztschr. f. Phys. **27**, 30 (1924).
L. A. THURNER, Phys. Rev. **26**, 143 (1925).
[17] M. SIEGBAHN, Die Spektrosk. d. Röntgenstrahlen p. 101 ff.
G. K. ROLLEFSON, Phys. Rev. **25**, 746 (1925).
M. SIEGBAHN, BAECKLIN und THORÄUS, Phil. Mag. **49**, 513 (1925).
R. v. ZUMSTEIN, Phys. Rev. **25**, 747 (1925); M-Serie von Wo.
C. H. THOMAS, Phys. Rev. **25**, 883 (1925); Weiche Strahlen von Co, Ni, Cu, F

	Cu	Ni	Co	Fe
L_1 Abs. in Volt	1017	948	873	818
L_2 Abs. in Volt	929	833	764	704

C. B. CROFERTH, Phys. Rev. **24**, 9 (1924) konnte beim Wo die α_3-Linie nicht find Neuerdings konnte auch ein Einfluß der chemischen Bindung auf die La der K-Linien leichter Elemente (P, S, Cl) festgestellt werden.
A. LINDH und LUNDQUIST, Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. **18**, 3 (1924).
M. SIEGBAHN und B. B. RAY, Ark. f. Mat. Ast. o. Fys. **18**, Nr. 19, 1 (1924). Anoma Verhalten des $K\alpha$-Dubletts bei leichten Elementen; Funkenlinien des Cu.
B. B. RAY, Phil. Mag. **48**, 707 (1924). Anomales Verhalten des $L\alpha$-Dubletts schwereren Elementen.
B. B. RAY, Phil. Mag. **49**, 168 (1925). $\Delta\lambda$ des $K\alpha$-Dubletts von Cl hängt von Valenzstufe des Cl ab.
E. BÄCKLIN, Ztschr. f. Phys. **33**, 547 (1925). Das $K\alpha$-Dublett der leichteren Eleme und die Abhängigkeit der Lage der Röntgenlinien von der chemischen Bindu
Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über spektroskopische Arbeiten Ende 1923 findet sich bei M. SIEGBAHN, Spektrosk. d. Röntgenstrahlen; Spring 1924; S. 239 ff.

[18] R. A. MILLIKAN, Astrophys. Journ. **52**, 47, 286 (1920); **53**, 150 (1921). Sowie zahlreiche neuere Arbeiten im Phys. Rev. und Astroph. Journ.

[19] J. BERGENGREN, Ztschr. f. Phys. **3**, 247 (1902); C. r. **171**, 624 (1920).
A. E. LINDH, Dissertation Lund 1923; Arkiv f. Mat. Astr. o Fysik **18**, Nr. 14 (1924); Ztschr. f. Phys. **31**, 210 (1925).
A. E. LINDH, C. r. **175**, 25 (1922).
G. WENTZEL, Naturw. **10**, 464 (1922).
J. TAUDBERG, Ark. f. Matem. Astron. o Fysik **18**, Nr. 14, 1 (1924).
D. COSTER, Ztschr. f. Phys. **25**, 83 (1924).
O. STELLING, Ztschr. f. phys. Chemie **117**, 161, 175 (1925).
O. STELLING, Ztschr. f. anorg. und allg. Chemie **131**, 48 (1925).

[20] Besonders bei O. STELLING, Ztschr. f. phys. Chemie **117**, 194 (1925).

[21] DUANE und HUNT, Phys. Rev. **2**, 166 (1915).
E. RUTHERFORD, Phil. Mag. **30**, 339 (1915).
A. W. HULL, Phys. Rev. **8**, 156 (1916).
LEDOUX-LEBARD und DAUVILLIER, C. r. **163**, 754 (1916).
BLAKE und DUANE, Phys. Rev. **8**, 624 (1916).
E. WAGNER, Ann. d. Phys. **57**, 403 (1918).
BIRGE, Phys. Rev. **14**, 361 (1919).

[22] KAYE, Phil. Trans. 1908, p. 112.
BRAININ, Phys. Rev. **11**, 461 (1918).
DUANE und SHIMIZU, Phys. Rev. **11**, 491 (1918); **14**, 525 (1919).
ULREY, Phys. Rev. **11**, 401 (1918).

[23] DORN, Ann. d. Phys. **63**, 160 (1897).
W. WIEN, Ann. d. Phys. **5**, 991 (1905).
E. CARTER, Ann. d. Phys. **21**, 955 (1906).
ANGERER, Ann. d. Phys. **21**, 87 (1906).
E. RUTHERFORD und Mc. CLUNG, Proc. Roy. Soc. **67**, 245 (1900).
BEATTY, Proc. Roy. Soc. **87**, 511 (1913).
RUTHERFORD und BARNES, Phil. Mag. **30**, 361 (1915).
WEEKS, Phys. Rev. **12**, 564 (1917).

[24] W. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. **64**, 548 (1922).
E. WAGNER, Jahrb. d. Radioakt. **16**, 303 (1919).
E. WAGNER und H. KULENKAMPF, Ann. d. Phys. **68**, 369 (1922).

[25] H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 (1923).
G. WENTZEL, Ztschr. f. Phys. **27**, 257 (1924).
F. W. BUBB, Phys. Rev. **24**, 177 (1924); Quantentheorie des Brennspektrums.

Ältere Untersuchungen:

A. SOMMERFELD, Phys. Ztschr. **10**, 969 (1909).
J. STARK, Phys. Ztschr. **10**, 902 (1909).
W. FRIEDRICH, Ann. d. Phys. **39**, 377 (1912).
W. LOEBE, Ann. d. Phys. **44**, 1033 (1914).
A. RUBINOWICZ, Phys. Ztschr. **19**, 441, 465 (1918).
E. WAGNER, Jahrb. d. Rad. u. El. **16**, 190 (1919).
BERGEN DAVIS, Phys. Rev. **9**, 64 (1917); **11**, 433 (1918).
L. BRILLOUIN, C. r. **170**, 274 (1920).
D. L. WEBSTER, Phys. Rev. **9**, 220 (1917); Nat. Acad. Proc. **5**, 163 (1919).
LEDOUX-LEBARD-DAUVILLIER, La physique des rayons X.

[26] W. C. RÖNTGEN, Berliner Berichte 1897.
WALTER, Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. **11**, 1907.
BASSLER, Ann. d. Phys. **28**, 808 (1909).
C. G. BARKLA, Phil. Trans. 467 (1905).
HAGA, Ann. d. Phys. **23**, 439 (1907).
HERWEG, Ann. d. Phys. **29**, 398 (1909).
L. VEGARD, Proc. Roy. Soc. **83**, 379 (1910).
KAYE, Proc. Cambr. Phil. Soc. 269 (1909).
J. STARK, Phys. Ztschr. **10**, 902 (1909).
P. KIRKPATRIK, Phys. Rev. **22**, 226 (1923); Polarisation der Bremsstrahlung.
J. A. GRAY, Phys. Rev. **25**, 237 (1925).
A. JOFFE und DOBRONRAROW, Ztschr. f. Phys. **34**, 889 (1925); Ausbreitung von Röntgenimpulsen.
A. MARCH, Ann. d. Phys. **75**, 711 (1924); Theorie des Bremsspektrums.
M. S. VALLARTA, Phys. Rev. **27**, 104 (1926).
C. N. WALL, Phys. Rev. **27**, 104 (1926).

[27] Im Falle schneller Kathodenstrahlen sind die in Note [6] mitgeteilten Formeln nicht ohne weiteres verwendbar, da die Masse so schnell bewegter Elektronen keine konstante Größe mehr ist, sondern mit der Geschwindigkeit ziemlich stark variiert. An Stelle der dortigen Formeln tritt dann die Beziehung

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{H} = \frac{e\,\dot{\mathfrak{v}}_n}{c^2 r (1-\beta\cos\vartheta)^3} = \frac{e\,\dot{v}}{c^2 r}\,\frac{\sin\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}.$$

Für den Energiestrom $\mathfrak{S}$ erhält man daher

$$\mathfrak{S} = \frac{e^2\,\dot{v}^2}{4\pi c^3 r^2}\,\frac{\sin^2\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^3}.$$

Dies ist die Austrahlung dann, wenn die Verzögerung des Elektrons gerade den Wert $\dot{v}$ und seine Geschwindigkeit gerade den Wert β hat. Um die gesamte Ausstrahlung während des ganzen Bremsprozesses zu erhalten, muß man diesen Ausdruck noch über alle während der Bremsung vorkommenden Geschwindigkeiten β integrieren; $\dot{v}$ bleibe hierbei konstant. Das bedeutet, daß die Geschwindigkeit gleichförmig abnimmt. Es ergibt sich dann

$$\overline{\mathfrak{S}} = \frac{e^2\,\dot{v}}{16\pi c^2 r^2}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos\vartheta}\left(\frac{1}{(1-\beta\cos\vartheta)^4} - 1\right).$$

β bedeutet hierbei die anfängliche Geschwindigkeit des Kathodenstrahles, die im Verlauf der Bremsung auf Null herabsinkt. Für $\beta \ll 1$ (nicht zu hohe Spannungen) ergibt sich

$$\overline{\mathfrak{S}}_0 = \frac{e^2\,v\,\beta}{4\pi c^2 r^2}\sin^2\vartheta.$$

[28] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien; Vieweg, 1925.
M. Siegbahn, Spektr. d. Röntgenstr. Springer, 1924; S. 143ff.
N. Bohr und D. Coster, Ztschr. f. Phys. **12**, 342 (1923); Periodisches System und Röntgenterme.
A. Landé, Ztschr. f. Phys. **24**, 88 (1924); Relativistische Röntgenterme.
B. Waller, Ztschr. f. Phys. **30**, 357 (1924); Niveauwerte der Röntgenterme.
D. Coster, Ztschr. f. Phys. **31**, 898 (1925); Niveauwerte der Röntgenterme.
H. A. Robinson, Phil. Mag. **50**, 241 (1925).
L. de Broglie und A. Dauvillier; Journ. d. Phys. et rad. VI. **5**, 1 (1924).

[29] Über die physikalische Bedeutung der Auswahlregeln siehe:
A. Sommerfeld, Buch. 4. Aufl. S. 314.
A. Rubinowicz, Phys. Ztschr. **19**, 441, 465 (1918).
M. Siegbahn, Buch. 1. Aufl. S. 169.

[30] „Halboptische" Linien:
E. Bäcklin, M. Siegbahn, R. Thoraeus, Phil. Mag. **49**, 513, 1320 (1925).
L. de Broglie und A. Dauvillier, Phil. Mag. **49**, 752 (1925); Journ. d. Phys. et rad. (1924); C. r. **175**, 755 (1922).

[31] Ionisationsspektrographen:
W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **88**, 428 (1913).
W. Duane und Blake, Phys. Rev. **10**, 98, 697 (1917).
A. H. Compton, Phys. Rev. **7**, 646; **8**, 703 (1916).
D. L. Webster, Phys. Rev. **11**, 1 (1918).

Photographische Spektrometer:
Literatur bei M. Siegbahn, Jahrb. d. Rad. und Elektr. **18**, 251 (1922). Besonders:
E. Rutherford und E. da Andrade, Phil. Mag. **2**, 263 (1914).
H. Seemann, Phys. Ztschr. **18**, 242 (1917).
M. Siegbahn und Jänsson, Phys. Ztschr. **20**, 252 (1919).
M. Siegbahn, Phil. Mag. **2**, 639 (1919).
M. Siegbahn und Friman, Phys. Ztschr. **17**, 176 (1916).
Registrierung mit Selenzellen:
H. Küstner, Ztschr. f. Phys. **27**, 124 (1924).

Sehr wichtige und vielversprechende Registrierungsmittel für Röntgenstrahlen sind auch der GEIGERsche Spitzenzähler:
H. GEIGER, Verh. d. Deutsch. **15**, 534 (1923).
H. BEHNKEN, Ztschr. f. Phys. **20**, 188 (1923).
H. GEIGER, Ztschr. f. Phys. **27**, 7 (1924).
W. BOTHE und H. GEIGER, Ztschr. f. Phys. **32**, 639 (1925).
Und die WILSONsche Nebelkammer:
P. AUGER, C. r. **189**, 65 (1924); Journ. Phys. **6**, 205 (1925).
A. H. COMPTON und W. SIMON, Phys. Rev. **26**, 289 (1925).

[32] Die Bogensekunde ist ein sehr kleiner Wert; der Umfang des Kreises enthält 1,296000 Sekunden; wenn der Radius 12 cm beträgt, ist die lineare Ausdehnung einer Sekunde auf der Peripherie nur etwa $6 \cdot 10^{-5}$ cm, was bereits von der Größenordnung der thermischen Ausdehnung innerhalb weniger Temperaturgrade ist. Folgende Beispiele mögen die Größe einer Bogensekunde anschaulich machen: Ein 50-Pfennigstück sieht man aus einer Entfernung von 20 km unter dem Winkel von 1″; am Erdäquator beträgt eine Bogensekunde etwa 30 m.

[33] H. KULENKAMPFF, Ann. d. Phys. **79**, 97 (1926).

[34] Eine wesentliche Rolle spielt bei allen Ionisationsmessungen die natürliche Zerstreuung, man kann sich von ihrer Wirkung frei machen, wenn man sie in geeigneter Weise kompensiert. Dies geht immer dann bequem, wenn man mit „Aufladung" des Fadens und nicht mit „Entladung" arbeitet. Die natürliche Strahlung hat hierbei zur Folge, daß sich das Elektrometer auch bei abgeschaltetem Röntgenrohr langsam auflädt. Bringt man ein geeignet gewähltes radioaktives Präparat so in die geerdete Zuführungsleitung, die von der Ionisationskammer zum Elektrometer führt, daß es eine Entladung des Elektrometersystems bedingt, so kann man es leicht durch Vorschalten geeigneter Filter erreichen, daß diese Entladung die von der natürlichen Strahlung hervorgerufene Aufladung gerade kompensiert: der Elektrometerfaden ist dann bei abgeschaltetem Röntgenrohr völlig oder fast völlig in Ruhe.

[35] W. DUANE und BLAKE, Phys. Rev. **10**, 98, 697 (1917).
A. HOFFMANN, Ann. d. Phys. **62**, 738 (1920).

[36] Siehe unter [31]; ferner bei KOHLRAUSCH, Lehrbuch d. prakt. Phys., Absatz über elektrometrische Messungen.

[37] W. L. BRAGG, R. W. JAMES und BOSANQUET, Phil. Mag. **41**, 309 (1921).
W. H. BRAGG, Phil. Mag. **27**, 881 (1914).

[38] M. DE BROGLIE, C. r. **157**, 924 (1913); **158**, 333 (1914); **158**, 1493 (1917).
H. SEEMANN, Ann. d. Phys. **49**, 470 (1916); **51**, 391 (1916); **53**, 461 (1917).

[39] Solche Schlüsse sind mehrfach gezogen worden. Es ist auch anzunehmen, daß die von W. DUANE jonometrisch registrierten *X*-peaks (W. DUANE, Journ. of Opt. Soc. **8**, 90 (1922)] auf derartige Nebenspektren zurückzuführen sind.

[40] Die von M. DE BROGLIE und H. SEEMANN entdeckten „Nebenspektren" lassen sich mit großem Vorteil bei der Bestimmung der Struktur von Kristallen verwenden, worauf zuerst E. SCHIEBOLD hingewiesen hat. Besonders wichtig und zweckmäßig ist hierbei eine von M. POLANYI aufgefundene einfache Beziehung — die „Schichtlinienbeziehung".
E. SCHIEBOLD, Die Nat. **10**, 399 (1922); Sächs. Akad. **36**, 1919.
M. POLANYI, Ztschr. f. Phys. **7**, 149 (1921).
M. POLANYI und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **9**, 123 (1922).
M. POLANYI und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **12**, 58, 78, 111 (1923).
H. MARK und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **16**, 1 (1923).
M. POLANYI, E. SCHIEBOLD, K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **23**, 337 (1924).
Siehe auch die Literatur unter [77].

[41] Die genaue Beschreibung dieser an Präzision an erster Stelle stehenden Methode findet sich bei M. SIEGBAHN; Spektroskopie der Röntgenstrahlen; S. 59, sowie in Originalarbeiten von M. SIEGBAHN und seinen Mitarbeitern.

[42] Phys. Rev. **10**, 645 (1917); eine ähnliche Methode wurde auch von J. THIBAUD zur Spektroskopierung von γ-Strahlen verwendet (Thèse; Paris, Sorbonne, 1925).

[43] M. SIEGBAHN, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **18**, 268, 269 (1921). Zusammenfassender Bericht.
M. SIEGBAHN u. E. JÖNSSON, Phys. Ztschr. **20**, 251 (1919). Spektrograph für kurze Wellen.

[44] M. SIEGBAHN, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **17**, 469 (1915). Neues Röntgenrohr.
M. SIEGBAHN u. E. FRIMAN, Phys. Ztschr. **17**, 176 (1916). Vakuumspektrograph.
M. SIEGBAHN, Buch. S. 61—68.

[45] Man kann die vakuumdichte Einführung von Kathode und Antikathode auch durch stark angepreßte Weichbleiringe oder Fiberringe erreichen, ähnlich wie dies in der Technik bei Hochdruckleitungen üblich ist und vermeidet auf diese Art jegliches Dichtungsmittel, welches Gas abgeben könnte. Ein Röntgenrohr mit solchen Blei- oder Fiberdichtungen wird von K. SELMAYR in München hergestellt; es funktioniert ausgezeichnet.

Wichtige Hinweise für die Konstruktion von spektroskopischen Apparaten findet man außer bei M. SIEGBAHN, l. c., noch bei:

J. STRANSKY, Dissertation, Berlin 1925.
P. GÜNTHER und J. STRANSKY, Ztschr. f. phys. Chemie **118**, 257 (1925).
P. GÜNTHER, Ztschr. f. anal. Chemie **37**, 355 (1924).
M. SIEGBAHN, A. LINDH und STENSSON, Ztschr. f. Phys. **4**, 16 (1921).
A. SCHLEEDE, Exp. Methoden der Strukturanalyse und Röntgenspektroskopie. Im Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie von TIEDE-RICHTER, Berlin—Leipzig. 1925.

Der hohe Stand der neuen Hochvakuumpumpen, zu denen neben den auf S. 70—76 erwähnten in den letzten Monaten noch zwei kleinere Modelle von LEYBOLD sowie eine neue Supraxglaspumpe von HANFF und BUEST getreten sind, macht das praktische Arbeiten mit offenen Elektronenrohren heute bereits zu einer für jeden Chemiker und Physiker in kurzer Zeit erlernbaren Methode, um so mehr, als man an verschiedenen Stellen sehr brauchbare Metallrohre betriebsfertig kaufen kann (z. B. bei H. LÜTGE in Berlin-Dahlem; auch bei KOCH und STERZEL A.-G. Dresden).

[46] M. SIEGBAHN, Buch und Jahrb. f. Rad. und Elektr. **18**, 268 (1921).
A. HADDING, Ztschr. anorg. Chemie **122**, 195 (1922).
H. STINZING, Ztschr. f. phys. Chemie **108**, 51 und 70 (1924).
Hierzu M. SIEGBAHN, Ztschr. f. phys. Chemie **109**, 431 (1924).
D. COSTER und G. v. HEVESY, Nature, 10. Februar 1923.
W. NODDACK, J. TACKE und O. BERG, Naturw. **13**, 567 (1925).

Über die Abhängigkeit der Emissionswellenlängen von der chemischen Bindung siehe:

M. SIEGBAHN und B. B. RAY, Ark. f. Mat. Ast. o. Fys. **18**, 1 (1924).
B. B. RAY, Phil. Mag. **49**, 168 (1925).
E. BÄCKLIN, Ztschr. f. Phys. **33**, 547 (1925).

[47] D. COSTER, Die Naturw. **11**, 133 (1923); Ztschr. f. Elektrochemie **29**, 344 (1923).
M. SIEGBAHN, Ann. d. Phys. **71**, 187 (1923).
P. GÜNTHER und J. STRANSKY, Ztschr. f. phys. Chemie **118**, 257 (1925).
P. GÜNTHER und G. WILCKE, Ztschr. f. phys. Chemie **119**, 219 (1926). Intensitätsmessung durch Silberkornzählung nach EGGERT und NODDACK.

Die für spektroskopische Zwecke am häufigsten benutzten Kristalle sind in der Tabelle 69 zusammengestellt. Für mittelharte Strahlen eignen sich am besten $CaCO_3$ und NaCl, während für sehr weiche Strahlen die Kristalle mit großer Gitterkonstante verwendet werden. Zur Spektroskopierung ganz weicher Strahlen werden auch Fettsäurehäutchen verwendet, in deren Gitter Identitätsperioden von über 20 Å vorkommen. Bei der Auswertung von Spektralaufnahmen ist zu beachten, daß ein bestimmtes Element stets mehrere Linien emittiert, die ein ganz bestimmtes Intensitätsverhältnis aufweisen. Wenn man also z. B. irgendeine Linie als $K\beta$-Linie eines Elementes anspricht, muß man an entsprechender Stelle eine etwa dreimal stärkere $K\alpha$-Linie finden, falls der zur Reflexion kommende

Wellenlängenbereich genügend groß ist. Man muß auch bedenken, daß unter Umständen außer der Kristalloberfläche auch noch andere Netzebenen, die der Zone der Drehachse angehören, reflektieren können, so daß man nicht ohne weiteres jeder Linie eine ihrer Lage entsprechende Wellenlänge zuordnen kann. Man muß daher den Konvergenzwinkel des Primärlichtes so klein wählen, daß keine anderen Reflexionen auftreten können, als die gewünschten, bzw. man muß den Schwenkbereich des Kristalles genügend eng wählen.

Als Beispiel für eine qualitative Analyse seien einige Zahlen angegeben, die einer Arbeit von A. HADDING entnommen sind: Es lag ein Fluozeritpräparat aus Österby vor, dessen chemische Zusammensetzung bekannt war; es enthielt:

Ce	39,33%	Fl	19,49%
La, Di	30,82%	$CaCO_3$	1,50%
Y, Er, Yb	3,19%	H_2O	1,78%

Dieses Präparat wurde auf eine Kupferantikathode gebracht und in einem Ionenrohr (vgl. S. 85) 35 Minuten bei 10—20 Mt Stromstärke und etwa 35000 Volt Effektivspannung belichtet. Als Spektroskop diente ein kleiner Drehspektrograph, in dem an einem NaCl-Kristall ein Winkelbereich von 8—28° spektroskopiert wurde. Auf den erhaltenen Diagrammen konnten qualitativ mit Hilfe mehrerer *L*-Linien die Elemente Ce, Pr, Nd, Sa, Gd, Er und Y mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aus den Intensitäten wurde schätzungsweise das Mengenverhältnis ermittelt, das in der folgenden kleinen Tabelle dem chemisch gefundenen gegenüber gestellt ist:

Chemische Analyse		Röntgenspektroskopisch
Ce	10	Ce 8
La, Nd, Pr	8	Pr 4 Nd 6 Sm 4
Y, Er, Yb	1	Gd 4
		Er 1 Y 4

Zur Identifizierung der einzelnen Linien eignen sich besonders die „Tabellen zur Röntgenspektralanalyse“ von P. GÜNTHER (Springer 1924), in denen für die wichtigsten Linien der Elemente die Glanzwickel in den verschiedenen Ordnungen angegeben sind.

Um die Mengenverhältnisse der zu analysierenden Substanzen abzuschätzen, ist es nötig, die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien zu vermessen. Am besten geschieht dies auf jonometrischem Weg, der jedoch den Nachteil hat, sehr langwierig zu sein. Auch ist das exakte Konstanthalten der Primärintensität über eine längere Zeit fast nicht möglich, wenn man keine sehr gut entgaste Antikathode hat. Man bevorzugt daher beim Intensitätsvergleich von Spektrallinien hiebei photometrische Intensitätsmessungsverfahren. Für ihre Durchführung stehen verschiedene Registrierphotometer zur Verfügung: das Registrierphotometer von P. P. KOCH, Ann. d. Phys. **39**, 705 (1912), das Registrierphotometer von GOOS, Phys. Ztschr. **22**, 648 (1921), das Registrierphotometer von A. MOLL und neuerdings das Registrierphotometer von ZEISS (nach HANSEN).

Alle diese Instrumente ermöglichen die Messung des Schwärzungsgrades von Spektrallinien und liefern meist eine bis 50fache Linearvergrößerung des Spektrums, so daß man auch häufig die Lage der Linien im Spektrogramm genauer vermessen kann als auf der Platte selbst.

Als Beispiel für eine quantitative Analyse sei die berühmte Hafniumbestimmung von COSTER und HEVESY angeführt. Ein Zirkonmineral aus dem Ural lieferte die Hf $L\alpha$-Linie mit einer bestimmten Intensität. Um von dieser auf die Menge des anwesenden Hf zu schließen, wurde Ta — ein Element von der benachbarten Ordnungszahl 73 — in steigenden Mengen beigemischt, bis die Ta-Linien dieselbe Intensität zeigten wie die Hf-Linien. Hierbei muß man natürlich darauf achten, daß nicht durch selektive Absorption im Präparat, die bei benach-

barten Elementen unter Umständen auftreten kann, die Intensitätsverhältnisse verzerrt werden.

Zahlreiche Schwierigkeiten können vermieden werden, wenn man an Stelle der direkten Antikathodenstrahlung die chemische Analyse durch Spektroskopierung der Fluorescenzstrahlung des zu untersuchenden Körpers ausführt. Dies bedingt einen beträchtlichen Intensitätsverlust (besonders bei leichten Elementen), der aber angesichts der steigenden Primärintensitäten immer weniger ins Gewicht fällt. Es kann wohl auf Grund mehrerer vorliegender Versuchsergebnisse kein Zweifel sein, daß die Spektroskopierung der Fluorescenzstrahlung schwerer Elemente durchaus möglich ist. Wenn man durch geeignete geometrische Anordnung (nahes Herangehen an die Antikathode) die Ausbeute der Intensitäten möglichst steigert, kann man ein brauchbares Fluorescenzspektroskop erhalten, das nach bisherigen Versuchen durchaus mögliche Expontionszeiten liefert.

[48] R. GLOCKER und W. FROHNMEYER, Ann. d. Phys. **76**, 369 (1925).

[49] M. BORN, Dynamik der Kristallgitter. Teubner, 1915.
M. BORN, Atomtheorie des festen Aggregatzustandes (Dynamik der Kristallgitter 2. Aufl.). Teubner, 1923.

[50] Besonders hervorgehoben wird dieser Gedanke bei:
A. ARZRUNI, Physikalische Chemie der Kristalle. Braunschweig 1893.
P. GROTH, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904.
P. GROTH, Elemente der phys. u. chem. Kristallographie. München und Berlin 1921.
W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner, 1910.
In neuerer Zeit bei:
P. NIGGLI, Geom. Krist. des Disk. Bornträger, 1918 (künftig zitiert als P. NIGGLI, Disk.).
P. NIGGLI, Ztschr. f. Krist. **63**, 49 (1926).
K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Krist. **62**, 96 (1925); Ztschr f. Phys. **43**, 445 (1925); Ztschr. f. Krist. **63**, 221 (1926) sowie bei A. REIS, Zeitschr. f. Phys. **3**, 1 (1920).

[51] P. NIGGLI, Disk. S. 1—2.

[52] Die erste präzise Anschauung über die Struktur der Kristalle stammt von HAÜY (1784); er dachte sich den Kristall aus parallelepipedisch gebauten Teilchen zusammengesetzt, die den Raum lückenlos erfüllen. G. DELAFOSSE erteilte der HAÜYschen Hypothese die einfachere Form: Die Schwerpunkte der Kristallbausteine sollen ein Punktgitter bilden (1843). A. BRAVAIS hat die Einteilung der Gitter nach ihrer Symmetrie und die Bestimmung aller an sich möglichen Kristallsymmetrien durchgeführt; er hat als erster die 32 Kristallklassen abgeleitet (1850). Mehrere Verfasser — CHR. WIENER, L. SOHNKE, C. JORDAN — haben dann eine Erweiterung der Systematik versucht, aber erst A. SCHOENFLIES hat eine erschöpfende Ableitung der Raumsysteme gegeben (1819); er bewies, daß es 230 und nur 230 Raumgruppen geben kann, was auf anderem Wege auch E. FEDOROW und A. BARLOW um dieselbe Zeit getan haben. P. NIGGLI hat zuerst eine vollständige, ins einzelne gehende Beschreibung aller 230 Raumgruppen gegeben (1918), R. WYCKOFF hat alle kristallographisch möglichen Punktlagen explizit hingeschrieben (1921) und K. WEISSENBERG die Systematik der „Hauptgitter" entwickelt (1925).

Die hier gemachten Angaben skizzieren bloß die wichtigsten Abschnitte in der Entwicklung der Raumgruppenlehre; ausführlichere Darstellungen finden sich bei:
L. SOHNKE; Entwicklung einer Theorie d. Kristallstruktur. Leipzig 1879.
A. SCHOENFLIES; Theorie der Kristallstruktur. Berlin 1923, S. 204ff.
P. NIGGLI; Disk. S. 561.

[53] z. B. bei A. SCHOENFLIES, Theorie d. Kristallstruktur, S. 47ff.
P. NIGGLI, Lehrb. d. Mineralogie. Berlin, 2. Aufl., S. 27—28.
P. NIGGLI, Disk. S. 424ff.
A. JOHNSEN, Fortschr. d. Min. und Petr. **5**, 17 (1916).

[54] z. B. P. NIGGLI, Disk. S. 32—34.
P. NIGGLI, Lehrb. d. Min. Bornträger, Berlin 1924. 2. Aufl. S. 27—28.

Bravaisgitter: A. SCHOENFLIES, l. c., S. 206.
P. NIGGLI, Disk. S. 549.
W. VOIGT, Lehrb. d. Kristallphysik. Teubner, 1910.

[55] Auf diese Weise wurden die Deformationsstrukturen der Metalle untersucht.
R. GROSS, Centralbl. Min. Krist. usw. 1920, S. 52.
N. USPENSKI und KONOBEJEWSKI, Ztschr. f. Phys. **16**, 215 (1923).
H. MARK und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **14**, 528; **16**, 314 (1923).
F. WEVER, Ztschr. f. Phys **28**, 69 (1924).
H. MARK, Ztschr. f. Krist. **61**, 75 (1925).
K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Krist. **61**, 60 (1925).
R. GLOCKER und KAUP, Ztschr. f. Phys. **24**, 121 (1924).

[56] M. BORN, Dynamik d. Kristallgitter, l. c.

[57] P. P. EWALD, Ann. d. Phys. **49**, 1, 117 (1916).
G. H. DARWIN, Phil. Mag. **27**, 315, 675 (1914).
M. BORN, Dynamik d. Kristallgitter, l. c.
Anwendungen der Gitterdynamik z. B. bei:
C. HERMANN, Ztschr. f. Phys. **16**, 103 (1923). Optische Aktivität von $NaClO_3$.
W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. **105**, 370 (1924). Doppelbrechung von $CaCO_3$.
E. HYLLERAS, Ztschr. f. Phys. **36**, 859 (1926). Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.
W. BASCHE u. H. MARK, Ztschr. f. Krist. 1926. Doppelbrechung von Baryt.
H. MARK u. J. STEINBACH, Ztschr. f. Krist. 1926. Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.
M. BORN, Ztschr. f. Phys. **7**, 124, 217 (1922); **8**, 390 (1922).
H. KORNFELD, Ztschr. f. Phys. **26**, 205 (1924).
M. BORN und HEISENBERG, Ztschr. f. Phys. **23**, 388 (1924).
M. BORN und E. BRODY, Ztschr. f. Phys. **11**, 327 (1923).

[58] Unter dem Vektorprodukt zweier Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ versteht man den Vektor $\mathfrak{c}$

$$\mathfrak{c} = [\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}] = |\mathfrak{a}| \cdot |\mathfrak{b}| \cdot \sin(\mathfrak{a}, \mathfrak{b}),$$

wobei $|\mathfrak{a}|$ und $|\mathfrak{b}|$ die absoluten Werte von $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ bedeuten; $(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$ ist der von den beiden Vektoren eingeschlossene Winkel. Die Richtung von $\mathfrak{c}$ steht senkrecht auf der Ebene, die durch $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ gebildet wird. Das skalare Produkt $(\mathfrak{a}\,\mathfrak{b})$ der Vektoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ ist der Skalar

$$(\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}) = |\mathfrak{a}| \cdot |\mathfrak{b}| \cdot \cos(\mathfrak{a}\,\mathfrak{b})$$

[59] P. P. EWALD, Das reziproke Gitter, Ztschr. f. Krist. **56**, 129 (1921).

[60] Ausführlicheres über die D[illegible] man z. B. bei:
W. OSTWALD, Lehrb. d. al[illegible] 3. Ordnung, S. 934ff.
R. MARC, Chemische Gleichgewichtslehre. Jena 1911, S. 107—117.
Über die Verwendung der gnomonischen Projektion bei der Bezifferung von Laueaufnahmen siehe besonders:
F. RINNE, Kristallographische Formenlehre. Leipzig 1922, S. 220—222.
R. W. G. WYCKOFF, The Structure of crystals, 1923.

[61] In der Literatur über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen vor der LAUEschen Entdeckung wurde stets der Winkel zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahl — Ablenkungswinkel — mit ϑ bezeichnet; er ist in dieser Bedeutung in Gl. (5) auf S. 11, in Gl. (1) auf S. 111, in Gl. (2) und (3) auf S. 104, sowie in Note [3] auf S. 494; in den Gleichungen auf S. 115, 167 und 169, sowie in den Ableitungen der Noten [3] und [5] verwendet worden. Andererseits wird in der Literatur über Strukturbestimmungen der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebene — der BRAGGsche Glanzwinkel — meist mit ϑ bezeichnet; er ist die Hälfte des Ablenkungswinkels. In dieser Bedeutung tritt ϑ in den Gleichungen auf S. 119 und auf S. 125—126 auf, wo aus der Fig. 127 erkennbar ist, was ϑ bedeutet. Ebenso ist im Kapitel 7 des II. Abschnittes, wo auch häufig das BRAGGsche Reflexionsgesetz zur Verwendung kommt, ϑ stets für den Glanzwinkel gebraucht. Bis hierher wurde dieser Dualismus in der Bezeichnung aufrecht erhalten, um im Anschluß an die in der Literatur eingebürgerten Bezeichnungen zu bleiben, von jetzt ab wird unter ϑ stets der BRAGGsche Glanzwinkel verstanden, während der Ablenkungswinkel mit χ bezeichnet wird. Es wäre wohl im Interesse einer einheitlichen Bezeichnung wünschenswert gewesen, von vorn-

herein diese Bezeichnungsweise zu verwenden, aber da man in der nun einmal vorliegenden Literatur die Bezeichnungen nicht mehr ändern kann, schien es für diese — hauptsächlich praktischen Zielen dienende — Darstellung zweckmäßig zu sein, in der angegebenen Weise zu verfahren.

[62] In der Lehre von den oszillatorischen oder Schwingungsbewegungen geht man meist aus von dem Verhalten eines elastisch gebundenen trägen Punktes. Wenn nämlich die Kraft, die auf ihn wirkt, „elastisch" ist, d. h. proportional seiner Entfernung aus der Ruhelage, so lautet die Bewegungsgleichung für den im Punkte x befindlichen Massenpunkt von der Masse m

$$\text{Masse} \times \text{Beschleunigung} = \text{wirkende Kraft}$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \mathfrak{K} = -\varkappa^2 x\,.$$

Das Minuszeichen auf der rechten Seite rührt daher, daß die Kraft ihrer Richtung nach immer zum Punkte $x = 0$ weist, also das umgekehrte Vorzeichen von x hat. Der Proportionalitätsfaktor wurde als Quadrat von $\varkappa$ gewählt, um zu erreichen, daß tatsächlich $\mathfrak{K}$ immer das umgekehrte Vorzeichen von x behält. Ein Integral der obigen Schwingungsgleichung ist:

$$x = e^{\pm i \frac{\varkappa}{\sqrt{m}} t} = e^{\pm i \beta t}\,.$$

Die Exponentialfunktion ist also ein Integral der Schwingungsgleichung; deshalb findet sie bei der Darstellung von Schwingungsvorgängen mit Vorteil Verwendung.

[63] Hierdurch wird erreicht, daß in den Exponenten der e-Potenz bloß lineare Funktionen von x und y stehen und die Durchführung der Summation wird dann ausführbar. Will man etwas über die Interferenzerscheinung in größerer Nähe des streuenden Körpers erfahren, so darf man diese Vernachlässigung nicht mehr machen.

[64] Vgl. hierzu M. v. LAUE, Enzyklopädie der Math. Wissensch. Artikel Wellenoptik.

[65] FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE, Sitzungsber. d. bayer. Akad. **1912**, 303, 363 (1912).
M. v. LAUE, Ann. d. Phys. **50**, 433 (1916).
W. H. und W. L. BRAGG, Proc. Roy. Soc. **88**, 428 (1913).
P. DEBYE und P. SCHERRER, Phys. Ztschr. **18**, 291 (1917).
A. W. HULL, Phys. Rev. **10**, 661 (1917).
Eine übersichtliche Darstellung über alle Verfahren bei P. P. EWALD, Buch. S. 101f; ferner auch:
R. GROSS, Fortschr. d. Min. usw. **7**, 65 (1922).
S. 101f.

[66] Vgl. M. v. LAUE, Enzyklopädie, Artikel Wellenoptik; sowie FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE, l. c. [65].

[67] P. DEBYE, Ann. d. Phys. **43**, 49 (1914).

[68] G. H. DARWIN, Phil. Mag. **27**, 315, 675 (1914); **43**, 800 (1922).
P. P. EWALD, Ann. d. Phys. **49**, 1, 117 (1916).
P. P. EWALD, Phys. Ztschr. **26**, 29 (1925).

[69] Zum Beispiel:
Bestimmung der Calcitstruktur von BRAGG nach der Spektralmethode und von SCHIEBOLD nach der Lauemethode. Diamant von BRAGG nach der Spektralmethode und von DEBYE und SCHERRER nach der Pulvermethode. Pyrit von BRAGG nach der Spektralmethode und von EWALD nach der Lauemethode.

[70] CLARK und DUANE, Journ. of the Opt. Soc. **8**, 90 (1922).

[71] H. SEEMANN, Phys. Ztschr. **20**, 55, 169 (1919).
E. SCHIEBOLD, Ztschr. f. Phys. **9**, 2, 180 (1922); Ztschr. f. Krist. **57**, 579 (1923).
M. POLANYI, Ztschr. f. Phys. **7**, 149 (1921).
M. POLANYI und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **9**, 123; **10**, 44 (1922).

Etwa zur selben Zeit wurden auch in Amerika von R. W. G. Wyckoff und R. Dickinson die Nebenspektren für Strukturbestimmungen benutzt.

[72] E. Hupka, Phys. Ztschr. **14**, 623 (1913).
Nishikawa und Asahara, Phys. Rev. **15**, 38 (1921).
R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. f. Phys. **3**, 169 (1920).
M. Polanyi, Die Nat. **9**, 288 (1921).
K. Becker und W. Jancke, Ztschr. f. phys. Chemie **99**, 242 (1921).
Ettisch, Polanyi und Weissenberg, Ztschr. f. Phys. **7**, 181 (1921).
R. Gross, Min. Centralbl. l. c. [55].

Eine weitere Modifikation der Pulvermethode unter Verwendung einer fokussierenden Wirkung stammt von

H. Seemann, Ann. d. Phys. **59**, 455 (1919) und
H. Bohlin, Ann. d. Phys. **61**, 421 (1920).

[73] In den meisten Arbeiten über Kristallstrukturen vermißt man genaue Angaben über die Herstellungsweise der verwendeten Kristalle und über ihren Reinheitsgrad. Das kurze Mitteilen der bei den Kristallisationsversuchen gesammelten Erfahrungen kann unter Umständen anderen Forschern, die das Ergebnis überprüfen oder verfeinern wollen, viel Mühe sparen; auch sollten die Analysenwerte, auf Grund deren die Angaben über den Einheitsgrad gemacht worden, nicht fehlen.

[74] Neuere von K. F. Herzfeld gemachte Beobachtungen, über die er gelegentlich eine von Prof. P. P. Ewald veranstalteten Zusammenkunft in Holzhausen am Ammersee im September 1925 berichtete, zeigen, daß das Zustandekommen bestimmter Ätzfiguren in hohem Maße von kleinen Spuren organischer Verunreinigungen herrührt, so daß nur bei Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmaßregeln sichere Schlüsse auf die Symmetrie gezogen werden können.

[75] W. H. und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 277 (1914).

[76] Keesom und de Smedt, Proc. Roy. Soc. **27**, 839 (1924); Ztschr. f. Krist. **62**, 312 (1925.)
H. Mark und E. Pohland, Ztschr. f. Krist. **61**, 293 (1925).
H. Kruner, Ztschr. f. Krist. **63**, 275 (1926).
Mc Lennan und Wilhelm, Trans. of. Roy. Soc. of Can. **19**, 51 (1925).

[77] Vgl. z. B.:
H. Mark und K. Weissenberg, Ztschr. f. Phys. **16**, 1, **17**, 301 (1923).
H. Hoffmann, Ztschr. f. phys. Chemie **111**, 321 (1924).
H. Ott, Ztschr. f. Phys. **22**, 201 (1924); Ztschr. f. Krist. **62**, 201 (1925).
A. Westgren und G. Phragmen, Untersuchungen über Legierungen.

[78] Vgl. etwa H. Mark, Ztschr. f. Krist. **61**, 75 (1925).

[79] H. Mark und M. Polanyi, Ztschr. f. Phys. **18**, 75 (1923).
M. Polanyi und E. Schmid, Ztschr. f. Phys. **32**, 684 (1925).

[80] R. Glocker und Kaupp, Ztschr. f. Phys.

[81] Dieses Verfahren findet sich auch bei R. W. G. Wyckoff; The structure of crystals, Washington 1924; ausführlich dargestellt.

[82] A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 571 (1921).

[83] A. Johnsen, Runge, Toeplitz, Phys. Ztschr. **18**, 509 (1917).

[84] R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. f. Phys. **3**, 196 (1920).
R. O. Herzog, W. Jancke, M. Polanyi, Ztschr. f. Phys. **3**, 241 (1920).
R. O. Herzog, W. Jancke, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 2163 (1920).
M. Polanyi, Ztschr. f. Phys. **7**, 149 (1921). Erste theoretische Behandlung der Faserstruktur, dort auch Literaturangaben über frühere exp. Arbeiten.
K. Weissenberg, Ztschr. f. Phys. **8**, 20 (1921).
Literatur über natürliche Faserdiagramme l. c. [78].
Neuere Arbeiten bei H. W. Gonell, Hoppe-Seyler **152**, 18 (1926); auch bei J. R. Katz: Ergebnisse der exakten Naturw. Artikel Quellung.

[85] Ztschr. f. Phys. **18**, 75 (1923).
E. v. Arkel, Konink. Akad. Amst. **32**, 197 (1923).

Ein lehrreiches Beispiel, daß man bei tetragonalen Gittern auch beim Vorliegen sehr schöner [illegible] die Struktur nicht eindeutig ableiten kann, gibt die Arbeit von [illegible]jer [Com. Utrecht, Nr. 1 und 2 (1918)] in der sie das Zinngitter zu bestimmen versuchten. Auch das hexagonale Graphitgitter wurde zuerst aus [illegible] D[illegible]e-Scherrer und Hull bestimmt. Die Ergebnisse di[illegible] war erst auf Grund von Drehdiagrammen (O. H[illegible]); sie fiel zu Gunsten des Hullschen Elementarkörpers aus. Vgl. hierzu:

P. P. EWALD, Sitzungsber. d. Münch. Akad. 4. VII. 1914.
P. DEBYE und P. SCHERRER, Phys. Ztschr. 17, 277, 18, 291 (1917).
A. W. HULL, Phys. Rev. 10, 661 (1917).
O. HASSEL und H. MARK, Ztschr. f. Phys. 25, 317 (1924).
E. BERNAL, Proc. Roy. Soc. 106, 749 (1924).
F. EBERT, Dissertation, Greifswald 1925.

Neuerdings haben auch CH. MAUGUIN sowie H. OTT die Graphitstruktur untersucht, die Richtigkeit der auf Grund von Drehdiagrammen bestimmten Basiszelle bestätigt und den Parameterwert sehr weitgehend eingeschränkt.

Die Elementarkörper niedrig symmetrischer Substanzen mit Hilfe von „gerichteten Diagrammen" zu erschließen, haben zuerst BECKER und JANCKE Ztschr. f. phys. Chemie 99, 242 (1921)] versucht.

G. FRIEDEL, C. r. 157, 1533 (1913).
P. P. EWALD, Physica 5, 363 (1925).

Dieser Satz hat sich bisher experimentell immer bestätigt. Wenn auch seine theoretische Ableitung noch aussteht (P. P. EWALD), scheint doch praktisch eine Unterscheidung von Kristallklassen innerhalb einer der 11 Gruppen der Tabelle 66 nicht leicht möglich zu sein.

[87] Vgl. hierzu besonders R. W. G. WYCKOFF, Buch, S. 109ff; sowie zahlreiche Originalarbeiten von WYCKOFF.

[88] E. SCHIEBOLD, Ztschr. f. Phys. 28, 355 (1924); dort auch Literatur über alle graphischen Auswertungsmethoden.

[89] K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. 23, 229 (1924).

[90] Vgl. etwa H. MARK und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. 17, 301 (1923).

[91] Z. B. H. HOFFMANN und H. MARK, Ztschr. f. phys. Chemie, l. c. [77].

[92] R. W. G. WYCKOFF, Ztschr. f. Krist. 61, 425 (1925) sowie andere Arbeiten von WYCKOFF, die in der Ztschr. f. Krist. im Druck sind.

[93] K. HERMANN, Ztschr. f. Krist. 62, 218 (1925).

[94] Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet sich bei F. RINNE „Kristallographische Formenlehre" und E. SCHIEBOLD, l. c. [88].

[95] Die in den Figg. 157, 158 und 304 dargestellten Spektrographen werden vom Institutsmechaniker H. KUNZE in Berlin-Dahlem hergestellt.
Ein Universalinstrument ähnlicher Konstruktion hat A. MÜLLER angegeben (wird hergestellt von A. HILGER, London NW 1).

[96] K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. 23, 229 (1924).

[97] Über Aufnahmsvorrichtungen siehe besonders A. SCHLEEDE, Handbuchartikel im Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von TIEDE-RICHTER: Methoden der Strukturanalyse usw., wo auch Literatur zu finden ist. Ferner:
Aufnahmen bei hohen Temperaturen:
A. WESTGREN und LINDH, Ztschr. f. phys. Chemie 98, 181 (1921).
A. WESTGREN und PHRAGMEN, l. c. [77].
R. W. JAMES, Phil. Mag. 49, 585 (1925), auch Lit. unter [104].
Aufnahmen bei tiefen Temperaturen:
KEESOM und DE SMEDT, Akad. Amst. 33, 571 (1924).
SIMON und SIMSON, Ztschr. f. Phys. 21, 168 (1924); 25, 160 (1924).
Scharfe Linien bei Pulverdiagrammen (hohes Auflösungsvermögen).
KÜSTNER, Phys. Ztschr. 23, 257 (1922).
J. BRENTANO, Nature 112, 652 (1923).
Aufnahmen im Vakuum:
SCHLEEDE und GANTSKOW, Ztschr. f. Phys. 15, 184 (1923).
KARCHER, Phys. Rev. 15, 285 (1920).
STRUTZING, Phys. Ztschr. 23, 467 (1922).
Ein vielseitiges Röntgengoniometer bei:
G. GREENWOOD, Min. Mag. 21, 1 (1926).
Einen sehr zweckmäßigen Vermessungsapparat hat angegeben:
R. GROSS, Zentralbl. f. Min. und Geol. 1920, S. 52.

[98] M. v. LAUE, Ztschr. f. Krist. 64 (1926).

[99] Ihre Ableitung wurde von H. A. LORENTZ im Kolleg gegeben; ferner:
M. v. LAUE, Encyklopädieartikel „Wellenoptik" und Phys. Ztschr. 14, 1286 (1913).
ORNSTEIN, Phys. Ztschr. 14, 1230 (1913).
J. KERN, Phys. Ztschr. 15, 136 (1914).
P. P. EWALD, Buch, S. 112 und Phys. Ztschr. 14, 470 (1913).

P. DEBYE und P. SCHERRER, Phys. Ztschr. 19, 474 (1918).
M. v. LAUE und F. TANK, Ann. d. Phys. 41, 1003 (1913).

Während die theoretischen Erörterungen über den Lorentzfaktor noch nicht abgeschlossen waren, haben W. H. und W. L. BRAGG mit genialem Griff einen „experimentellen" Lorentzfaktor aufgestellt, indem sie den Abfall der Intensitäten mit steigendem Winkel beim NaCl maßen und dann auf diesen „Normalabfall" die Intensitäten anderer Gitter bezogen. So konnte die Tatsache dieses Abfalles bei Strukturbestimmungen schon verwendet werden, ehe noch die Gründe für ihn ganz klar waren.

[100] W. EHRENBERG und H. MARK, Naturw. 14, Heft 15 (1926).

[101] C. G. DARWIN, Phil. Mag. 43, 800 (1922).
P. P. EWALD, Phys. Ztschr. 26, 29 (1925).
J. WALLER, Ann. d. Phys. 79, 261 (1926).
W. L. BRAGG und C. G. DARWIN, Phil. Mag. VII, 1, 897 (1926). Diese Arbeit enthält eine ganz ausgezeichnete Übersicht über die theoretische Berechnung von Intensitäten unter Berücksichtigung der neuesten experimentellen und theoretischen Ergebnisse.

[102] M. v. LAUE und H. MARK, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 6, 58 (1926).

[103] P. DEBYE, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 678, 738, 867 (1913); Ann. d. Phys. 49, 1 (1914).
BORN und KARMANN, Phys. Ztschr. 14, 65 (1913).
E. SCHRÖDINGER, Phys. Ztschr. 15, 79, 497 (1914).
H. FAXEN, Ztschr. f. Phys. 17, 266 (1923).
J. WALLER, Ztschr. f. Phys. 17, 398 (1923).
J. WALLER, Dissertation. Uppsala 1925.

[104] W. H. BRAGG, Phil. Mag. Maiheft (1914).
M. DE BROGLIE, Le Rad. 10, 186 (1913).
M. v. LAUE und VAN DER LINGEN, Phys. Ztschr. 15, 75 (1914).
BACKHURST, Proc. Roy. Soc. 52, 340 (1922).
E. H. COLLINS, Phys. Rev. 24, 152 (1924).
G. E. M. JAUNCEY, Phys. Rev. 20, 421 (1922).
R. W. JAMES, Phil. Mag. 49, 585 (1925).
GIBBS, Proc. Roy. Soc. 1925.

[105] Der Einfluß der Elektronenbewegung durch den Dopplereffekt dürfte aber auf die in den Interferenzrichtungen gestreute Intensität von nur geringem Einfluß sein, da in die Strahlungsglieder mit geänderter Frequenz auch die Phasen der Elektronen eingehen.

[106] R. G. DICKINSON, Journ. Am. Chem. Soc. 44, 276 (1922).

[107] H. KALLMANN und H. MARK, Ztschr. f. Phys. 36, 120 (1926).

[108] Bei der Vermessung von Pulveraufnahmen erhält man im Falle zylindrischer Filme den Winkel ϑ in Bogengraden aus der Gleichung

$$\vartheta = 360^0 \frac{e}{8\pi r},$$

wenn e der Abstand zweier symmetrisch gelegener Interferenzstreifen und r der Kammerradius ist. Verwendet man bei der Vermessung nicht die Mitte der Schwärzung, sondern die „Außenkanten" der Linien, die von der Oberfläche des Präparates herrühren, so muß man, um die für die Stäbchenachse gültigen ϑ-Werte zu erhalten, von e den Durchmesser 2ϱ des Stäbchens abziehen. Man erhält in diesem Fall

$$\vartheta = 360^0 \frac{e - 2\varrho}{8\pi r};$$

ϱ ist hierbei in demselben Maßstab zu messen, wie e und r. Verwendet man zur Aufnahme ebene Platten (z. B. Fig. 273), so ist ϑ gegeben durch

$$\operatorname{tg} 2\vartheta_{hkl} = \frac{e}{2a},$$

wobei e jetzt den Durchmesser des $h\,k\,l$-ten Kreises und a die Entfernung der Platte vom Präparat mißt. Will man auch hier der Stäbchendicke Rechnung tragen, was man bei Vermessung der Außenkanten bzw. beim Vorliegen stark absorbierender Substanzen auch bei Vermessung der Linienmitten tun muß, so erhält man

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{e - \dfrac{2\varrho}{\cos 2\vartheta}}{2a}.$$

Vermißt man die „Innenkanten" der Interferenzkreise auf einem zylindrischen Film, so hat man zu rechnen

$$\vartheta = \frac{e + 2\varrho\cos 2\vartheta}{8\pi r}\,360^0.$$

Vgl. A. HADDING, Zentr. f. Min. 1921, S. 631.
C. v. SIMSON, Z. phys. Chem. **109**, 184 (1924).
H. BOHLIN, Ann. d. Phys. **61**, 423 (1920).
H. OTT, Phys. Ztschr. **24**, 209 (1923).

[109] Ein mit einem Al-Stäbchen von quadratischem Querschnitt angestellter Versuch zeigte, daß man aus den erwähnten Formeln den experimentell gefundenen Einfluß der Absorption recht gut wiedergeben kann.

[110] H. OTT, Ztschr. f. Phys. **22**, 201 (1924).
H. HOFFMANN und H. MARK, Ztschr. f. Phys. Chem. **111**, 321 (1924).

[111] Daß die meisten Kristalle Mosaikkristalle sind, ist bereits sehr früh von C. G. DARWIN und W. L. BRAGG auf Grund von Intensitätsmessungen nachgewiesen worden.
C. G. DARWIN, Phil. Mag. **27**, 315, 675 (1914).
W. H. BRAGG, Phil. Mag. **27**, 881 (1914) und besonders
C. G. DARWIN und W. L. BRAGG, Phil. Mag. l. c. [101].
Die hier beschriebene Methode wurde erst später verwendet.
W. EHRENBERG und H. MARK, Die Nat. **13**, 1042 (1925).

[112] z. B. K. F. HERZFELD, Ztschr. f. Phys. **23**, 341 (1924).

[113] C. G. BARKLA, Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **5**, 246 (1908).
H. MARK und L. SZILARD, Ztschr. f. Phys. **35**, 743 (1926).

[114] Besonders allgemein und ausführlich findet man die Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen dargestellt in den grundlegenden Arbeiten von P. P. EWALD, Ann. d. Phys. **49**, 1, 117 (1916); ferner P. P. EWALD, Phys. Ztschr. **21**, 617 (1920), sowie im Handbuchartikel von P. P. EWALD im Handbuch der Physik bei Springer.
Ganz allgemein hat die Lösbarkeit des Schwingungsgleichungssystems M. BORN in seinem Enzyklopädieartikel „Atomtheorie des festen Aggregatzustandes" diskutiert.

[115] J. WALLER, Ann. d. Phys. **79**, 261 (1926).
W. L. BRAGG und C. G. DARWIN, l. c. [101].

[116] Vgl. die Literatur unter [57].

Eine vielverwendete Hilfshypothese bei der Weiterführung von Kristallstrukturuntersuchungen ist die von W. H. BRAGG zuerst benutzte „Hypothese der konstanten Ionenradien". Nachdem nämlich festgestellt worden war, daß ein und dasselbe Ion in verschiedenen Kristallen meist konstantes Volumen zeigt, lag es nahe, bei der Untersuchung eines neuen Gitters, das dasselbe Ion enthält, aber infolge seines komplizierten Baues nicht völlig durchmessen werden kann, anzunehmen, daß auch hier das Ion dasselbe Volum einnimmt und mit Hilfe dieser Annahme durch Betrachtungen über die Raumerfüllung eine Lokalisierung der Ionen oder Atome in dem Gitter durchzuführen. Diese Methode hat, wie zahlreiche Beispiele zeigen, in der Hand von W. H. und W. L. BRAGG zu Ergebnissen geführt, die zweifellos der Wirklichkeit sehr nahe kommen, ihre Handhabung erfordert aber viel wissenschaftlichen Takt und viel Vorsicht und

liefert nicht Ergebnisse, die so direkt in experimentell gemessenen Zahlen wurzeln, wie die Aussagen über die Dimensionen des Elementarkörpers oder über die Raumgruppe. Über eine andere Betrachtungsweise, die von A. REIS und K. WEISSENBERG stammt und die sehr häufig bei Strukturbestimmungen mit Vorteil verwendet werden kann, siehe den Text des Kapitels 5 sowie die Note [119] und die dort aufgeführte Literatur.

[117] Aus der Vermessung der Atomabstände in den Kristallgittern haben W. H. und W. L. BRAGG die „Ionenradien" zahlreicher Ionenarten abgeleitet. Diese Ionenradien sind dann von verschiedenen Seiten zum Ausgangspunkt chemischer Überlegungen gemacht worden. Besonders H. G. GRIMM hat sehr eingehend an einem großen Material den Zusammenhang zwischen Ionenradien und chemischen Eigenschaften untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß es tatsächlich sehr viele physikalisch-chemische Eigenschaften eines Stoffes gibt, die in erster Linie von der Größe der Atome (Ionen) abhängen.

H. G. GRIMM, Zeitschr. f. phys. Chemie **98**, 353; **101**, 403; **102**, 113 (1922).
W. H. BRAGG, Phil. Mag. **40**, 169 (1920).

Welche neuen Gesichtspunkte man für den chemischen Valenzbegriff im Kristall und für die chemischen Gesichtspunkte zur Deutung der Kristallstrukturen aus den bisherigen Ergebnissen ableiten kann, hat zusammenfassend P. P. EWALD, Buch S. 202 dargestellt. Auch bei P. NIGGLI, Disk. S. 425ff. findet man wichtige allgemeine Gesichtspunkte hierzu. Chemische Diskussion der Ergebnisse von Strukturanalysen unter wesentlicher Verwendung der Gitterdimensionen auch bei:

P. PFEIFFER, Zeitschr. f. anorg. Chemie **97**, 161 (1916).
P. P. EWALD, Ztschr. f. Krist. **61**, 1 (1925).
K. FAJANS, Ztschr. f. Krist. **61**, 47 (1925).
R. GROSS, Ztschr. f. Elektrochemie **30**, 1 (1924).
H. STEINMETZ, Ztschr. f. Krist. **61**, 337 (1924).

[118] H. W. GONELL und H. MARK, Ztschr. f. Phys. Chemie **107**, 181 (1923).
R. DICKINSON und L. RAYMOND, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 22 (1923).

[119] Der erste Hinweis auf die Möglichkeit in einem Kristallgitter rein geometrisch bestimmte Punktgruppen zu einem Baustein zusammenzufassen, stammt von A. REIS. REIS hat in mehreren Arbeiten [Ztschr. f. Phys. **1**, 308, **2**, 144 (1920); Elektrochem. **26**, 405 (1920)] einen systematischen Zusammenhang zwischen Kristallbau, chemischer Konstitution und Kohäsionseigenschaften aufgezeigt, der mit der Erfahrung qualitativ übereinstimmt und gleichzeitig quantitative Ansätze zur theoretischen Behandlung der Frage „Zusammenhang zwischen Molekelbau und Kristallbau" geliefert. K. WEISSENBERG hat dann dieses Problem aufgegriffen und zunächst eine vollständige Systematik aller im Raumgitter möglichen Punktgruppen entwickelt. Diese Systematik besitzt bezüglich der für den Kristallbau maßgebenden dynamischen „Baugruppen" des Kristalls dieselbe Vollständigkeit wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst. Sie erlaubt zunächst einmal, das vorhandene Material einheitlich zu ordnen und in jedem Einzelfall alle Alternativen des dynamischen Aufbaues aufzuzählen, wie dies am Beispiel des Harnstoffes im Text geschehen ist. Über das hinaus liefert aber die mit ihrer Hilfe angestellte Durchmusterung der bisher gesammelten Erfahrung wichtige heuristische Gesichtspunkte zur Frage nach den Bauprinzipien der Kristalle.

Das für den Gebrauch bei Strukturanalysen wichtigste systematische Ergebnis der WEISSENBERGschen Arbeiten ist in den Tabellen 52 und 67 aufgenommen, wo alle geometrisch möglichen Punktgruppen (Inseln) nach Zähligkeit, Symmetrie und Koordinaten zu finden sind; bezüglich der zahlreichen interessanten und fruchtbaren Gesichtspunkte, die sich für die Auffassung des Kristallbaues ergeben, sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Krist. **62**, 13, 52 (1925); Ztschr. f. Phys. **34**, 406 (1925).
Weitere Literatur:
A. SCHOENFLIES, Ztschr. f. Krist. **63**, 743 (1926).
H. MARK, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1820 (1924).
P. NIGGLI, Ztschr. f. Krist. **63**, 49 (1926).
E. HERLINGER, Ztschr. f. Krist. **62**, 454 (1925).
K. WEISSENBERG, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1526 (1926).
A. REIS, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1543, 1553 (1926).
V. M. GOLDSCHMIDT, Gesetze der Stereochemie. Die Naturw. (1926).

[120] Wenn man die Verteilungsdichte Φ einer bestimmten Netzebenenschar auf der stereographischen Kugel — auch Lagenkugel genannt — kennen will, muß man sie als Funktion räumlicher Koordinaten φ und ϑ auf der Oberfläche gegeben haben. Auf die Ermittlung dieser Funktion kommt es also an. Am besten erreicht man eine Übersicht über die besonders dichten Bezirke, indem man sich auf einer Globuskugel die Bereiche starker Belegungsdichte abgrenzt und die Dichte der Repräsentationspunkte durch Eintragen von Schichtlinien zum Ausdruck bringt. Hat man einmal mit einer Netzebenengattung (z. B. mit der Oktaederebene) die „Geographie" der Lagenkugel festgelegt, so kann man sie mit Hilfe anderer Netzebenen beliebig kontrollieren.

[121] R. GROSS hat zuerst das Laueverfahren zur Untersuchung geordneter Kristallitaggregate verwendet.

R. GROSS, Zentralbl. f. Min. 1920, S. 52—64. Ferner:
E. SCHIEBOLD und G. SACHS, Zeitschr. f. Krist. **63**, 34 (1926).
R. GROSS, Ztschr. f. Metallkunde **16**, 18, 344 (1924).
J. LEONHARDT, Ztschr. f. Krist. **61**, 100 (1924).

[122] H. MARK und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **14**, 328 (1923).
F. WEVER, Ztschr. f. Phys. **28**, 69 (1924).

Wenn man sehr intensive Lichtquellen zur Verfügung hat, kann man das Auftreten und Verschwinden der Interferenzflecke auch direkt am Leuchtschirm beobachten.

[123] z. B. K. WEISSENBERG, Ann. d. Phys. **69**, 409 (1922).
J. CZOCHRALSKI, Ztschr. f. Metallkunde **15**, 60, 126 (1923).
J. CZOCHRALSKI, Die Naturw. **13**, 425, 455 (1925).
G. SACHS und E. SCHIEBOLD, Verein deutsch. Ing. Nr. 50, S. 1557 (1925).
H. MARK, Ztschr. f. Krist. **61**, l. c.

[124] H. MARK und K. WEISSENBERG, l. c. [122].
K. WEVER, Ztschr. f. Phys. **28**, 69 (1924).
GLOCKER und KAUPP, Ztschr. f. Phys. **24**, 121 (1924).
E. SEIDEL und E. SCHIEBOLD, Verein deutsch. Ing. 1925; Sonderdruck.
R. GLOCKER, Ztschr. f. Phys. **31**, 386 (1925).
E. SCHIEBOLD, Ztschr. f. Metallkunde **16**, 417 (1924); **16**, 462 (1924).

In dieser Arbeit findet man neben vielen sehr lehrreichen Diagrammen auch eine ausführliche Literaturzusammenstellung älterer Arbeiten.

[125] Vgl. z. B. H. MARK und K. WEISSENBERG, Ztschr. f. Phys. **16**, 314 (1923).

[126] Der Gang einer Kristallitbestimmung gestaltet sich ganz ähnlich wie der einer Gitterbestimmung selbst. Zuerst trachtet man durch „Laueaufnahmen" die Symmetrie der Anordnung in physikalisch ausgezeichneten Richtungen zu ermitteln. Durchstrahlt man z. B. eine gewalzte Silberfolie parallel der in der Folienebene senkrecht zur Walzrichtung liegenden „Querrichtung", so erhält man eine Anordnung von mehrfach trigonaler Symmetrie, die erkennen läßt, daß parallel der Querrichtung eine trigonale Achse des Gitters — also eine [1 1 1]-Richtung — liegt. Nun kann man zunächst durch Reflexion monochromatischer Strahlung an der senkrecht zur Querrichtung liegenden Oktaederebene die Richtigkeit dieses Befundes überprüfen. Aus der Tatsache, daß die Symmetrie des „Lauebildes" nicht einfach trigonal ist, sondern aus zwei spiegelbildlich gelegenen trigonalen Anordnungen besteht, kann man schließen, daß auch ein Symmetrieelement der Anisotropie — nämlich eine Spiegelebene — parallel der Querrichtung liegt: Die Gesamtsymmetrie des Bildes setzt sich immer zusammen aus der

Symmetrie der Anordnung und der Symmetrie des Kristallgitters in der gerade betrachteten Richtung. Aus der Lage der Maxima auf dem „Oktaederkreis" des Diagrammes, das man beim Durchstrahlen der Folie längs der Querrichtung erhalten hat, kann man nun unmittelbar erkennen, in welchen Richtungen die anderen Oktaederebenen in den einzelnen Kristallkörnern liegen. Auch hier wird man wiederum durch Aufnahme monochromatischer Diagramme diesen Befund überprüfen. Man sieht also, daß auch bei der Bestimmung von Kristallitanordnungen eine Kombination der verschiedenen Aufnahmsmethoden die sichersten Ergebnisse liefert. Die Justierung der Präparate erfolgt am besten auf dem Goniometerkopf des Instrumentes Fig. 304 oder einer ähnlichen Aufnahmsvorrichtung.

[127] M. v. LAUE, Ztschr. f. Krist. **64**, (1926).

Wenn die Form der untersuchten Teilchen von der Würfelform sehr stark abweicht (Blättchen oder Nadeln), äußert sich dies darin, daß die Punkte in Fig. 328 um die Gerade streuen. Da für die Breite einer Reflexion (*hkl*) im wesentlichen die Ausdehnung des Kriställchens senkrecht zu der reflektierenden Netzebene in Betracht kommt, lassen sich unter Umständen aus dem verschiedenen Verhalten verschiedener Netzebenen (z. B. Basis und Prismen) Schlüsse auf die Teilchenform ziehen.

[128] Über die Verwendung von Röntgenstrahlen zu qualitativ diagnostischen Zwecken findet man Literatur z. B. bei:

A. REIS, Ztschr. f. angew. Chemie **38**, 249 (1925); Überblick über Anwendungsmöglichkeiten.

[129] SCHERRER in ZSIGMONDY, Kolloidchemie, S. 387 (Leipzig 1920). Bestimmung der Teilchengröße in Goldsolen.

F. HABER, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **55**, 1717 (1923); Zunahme der Kristallitgröße in $Al(OH)_3$- und $Fe(OH)_3$-Solen.
DEBYE und SCHERRER, Phys. Zt. **18**, 291 (1917); Amorphe Kohle.
KAHLER, Phys. Rev. **17**, 230; **18**, 210 (1921); Gespritzte Metalle.
K. A. HOFMANN und RÖCHLING, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 207 (1923); Glanzkohle.

[130] z. B. A. SCHLEEDE und GANTZKOW, Ztschr. f. Phys. **15**, 184 (1923); Ztschr. f. phys. Chem. **106**, 37 (1923); Phosphore.
TIEDE und SCHLEEDE, Ztschr. Elektrochem. **29**, 305 (1923); Calciumwolframat.
SCHLEEDE und GRUHL, Ztschr. Elektrochem. **29**, 411 (1923); Zinksilikat.
FRICKE, Ztschr. f. Elektrochemie **30**, 393 (1924); Hydroxyde.
KOHLSCHÜTTER und SCHERRER, Helv. chim. acta **7**, 337; PbO.
L. VEGARD und SCHJELDERUP, Phys. Zt. **18**, 93 (1917).
G. BORELIUS, Ann. d. Phys. **74**, 216 (1924).
JOHANSSON und LINDE, Ann. d. Phys. **78**, 439 (1925).
G. PHRAGMEN, Stahl u. Eisen Nr. 9 (1925).
M. v. LAUE, Ann. d. Phys. **56**, 497 (1918); **78**, 167 (1925).
G. TAMANN, Ann. d. Phys. **79**, 81 (1926).
G. HOLGERSSON, Ann. d. Phys. **79**, 35 (1926).
A. WESTGREN, Tek. Tichs., Heft 22 (1925).
v. ARKEL, Physica **9**, 53 (1924).

[131] Vgl. z. B. O. HASSEL und H. MARK, Ztschr. f. Phys. **27**, 89 (1924); Atomgewicht von Hf.

[132] J. R. KATZ und H. MARK, Ztschr. f. phys. Chemie **115**, 385 (1925); Änderung des Gitters durch Quellung.
R. O. HERZOG und W. GONELL, Ztschr. f. Phys. 1925; Änderung des Zellulosegitters durch chemische Reaktionen.
F. RINNE, Ztschr. f. Krist. **61**, 113 (1924); Röntgenographische Diagnostik beim Brennen von Kalkstein und Dolomit.

Ein besonders weites Gebiet eröffnet sich hier der Röntgenanalyse in dem Studium der Sinterungsvorgänge in den keramisch wichtigen Systemen CaO, Al_2O_3, SiO_2. Vgl. hierzu W. EITEL, Ztschr. f. Elektrochemie 1926; Vortrag, gehalten auf der Bunsengesellschaft in Stuttgart.

A. DAUVILLIER, C. r. **179**, 818 (1924); Erkennung künstlicher Perlen mit Hilfe ihres Röntgenbildes.

[133] Die technische [illegible] von Gußmaterial auf Verunreinigungen und Gaseinschlüsse [illegible].

Th. Neeff, Ztschr. f. techn. Phys. 6, 208, 250 (1924); Übersicht über das Verfahren; wichtigste Gesichtspunkte.

K. A. Sterzel, Ztschr. f. techn. Phys. 6, Heft 1—4 (1924); Grundlagen der technischen Strahlendiagnostik.

Spezielle Aufgaben z. B. bei:

R. J. Anderson, Foundry 53, 606 (1925), Untersuchung von Al-Gußblöcken.

C. Norman Kemp, Inst. Min. Eng. 67, 59 (1924); Feststellung von Aschengehalt in Kohle.

Verzeichnis einiger störender Druckfehler:

Auf Seite 38: Zeile 1 und 2 von unten soll es heißen:
$e_1 = i_1\, w \sin \omega t$ überwindet den Ohmschen Widerstand.
$e_2 = i_2\, w \sin \omega t$ überwindet die Induktanz.

Auf Seite 39: In Gleichung (15) und (16) soll ebenfalls auf der rechten Seite i_0 statt e_0 stehen.
Zeile 14 von unten lies Fig. 43 statt Fig. 41.

Auf Seite 51: Lies in der Gleichung: $= V_0 \sin\left(\frac{\pi}{2} - 2U\right)$.

Auf Seite 160: Sollen die Anmerkungszeichen in den Tabellen 37b und 38 fehlen; sie beziehen sich auf Anmerkungen in den Originalarbeiten, denen die Tabellen entnommen sind.

Auf Seite 277: In der rhomboedrischen quadratischen Form soll es auf der rechten Seite heißen: $= \frac{\lambda^2}{4 r^2}[\ldots]$.

Sachregister.

(Die Zahlen geben die Seiten an, ein * deutet auf eine Textfigur.)